

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHEVALEYRE

Licencié ès Sciences

Ingénieur I. C. P. I. L.

**Influence de l'autoabsorption et du gradient thermique
sur l'intensité des composantes de rotation
des bandes émises dans les flammes.**

**Application à la détermination
de la température des flammes hydrogène-fluor
et méthane-fluor.**

Soutenue le 8 Mai 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
M. DUFAY	} Examineurs
S. LEACH	
G. BESSIS	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHEVALEYRE

Licencié ès Sciences

Ingénieur I. C. P. I. L.

**Influence de l'autoabsorption et du gradient thermique
sur l'intensité des composantes de rotation
des bandes émises dans les flammes.**

**Application à la détermination
de la température des flammes hydrogène-fluor
et méthane-fluor.**

Soutenue le 8 Mai 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
M. DUFAY	} Examineurs
S. LEACH	
G. BESSIS	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.
1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>Unités</u>	<u>Directeurs</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN.
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD.
U.E.R. médicale Lyon-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE.
U.E.R. médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT.
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN.
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY.
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mle le Professeur D. GAUTHERON.
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID.
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES.
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN.
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU.
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY.
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET.
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET.

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A MES PARENTS,

A MA FEMME.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude-Bernard, LYON.

Je veux tout d'abord exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur JANIN qui a dirigé personnellement mes recherches. Il n'a cessé de me manifester toute sa bienveillance et c'est constamment que j'ai pu faire appel à ses avis hautement compétents. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur DUFAY, Directeur de l'U.E.R. de Physique, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu faire partie de mon Jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur LEACH, Directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et à ma carrière au sein du C.N.R.S. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en participant à mon Jury de thèse.

Monsieur BESSIS, Maître de Conférences, m'a très aimablement conseillé lors de la mise au point des programmes de

calcul numérique. Je l'en remercie très vivement.

J'associe à mes remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire.

Enfin, que mes camarades du laboratoire qui, en toute occasion, m'ont volontiers apporté leur aide, trouvent ici l'expression de ma sincère amitié.

INTRODUCTION

Les recherches spectroscopiques effectuées sur les flammes ont pour objet soit l'étude de l'émission propre de la flamme, soit celle des spectres d'excitation produits par l'introduction de composés étrangers dans la flamme ; ce dernier procédé est d'ailleurs largement utilisé en spectranalyse.

Nous avons orienté nos recherches vers l'étude de l'émission spectrale caractéristique de flammes semblant bien adaptées à l'excitation des spectres métalliques en raison de leur température élevée. On sait, en effet, qu'en dehors des zones de réaction où se produisent des mécanismes de chimiluminescence, l'excitation a une origine thermique dans la majeure partie de la zone lumineuse. Ce sont donc les flammes les plus chaudes qui permettent d'atteindre les niveaux d'excitation les plus élevés et qu'il convient d'utiliser en spectranalyse dans le cas des éléments à haut potentiel de résonance. La flamme oxyacétylénique est la plus couramment employée, mais d'autres mélanges gazeux ont retenu l'attention et dans certains cas ont déjà fait l'objet d'applications analytiques. MAVRODINEANU et BOITEUX ^{/1/} qui ont publié une intéressante mise au point de tous ces problèmes, citent notamment : $C_2N_2 - O_2$ ou O_3 , $C_4N_2 - O_2$ ou O_3 , $H_2 - F_2$, $H_2 - ClO_3F$.

En fait, l'obtention d'une flamme de température élevée est liée à deux conditions :

- une forte chaleur de réaction,

- une stabilité aussi grande que possible des produits de la réaction : l'énergie libérée par la réaction est alors utilisée plutôt à échauffer ces produits qu'à les dissocier.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des flammes fluorées (H_2-F_2 et CH_4-F_2) bien que la réactivité et la toxicité du fluor en rendent la manipulation délicate, ce qui avait limité notablement jusqu'à présent les recherches dans cette voie. On constate qu'en effet :

1) le fluor possède un pouvoir oxydant très supérieur à celui de l'oxygène. Il en résulte des chaleurs de combustion environ deux fois plus élevées lorsqu'on utilise le fluor comme comburant au lieu de l'oxygène ^{/2/}, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous :

combustible comburant	H_2	C_2H_2	CH_4
O_2	57,8	312	212,8
F_2	128	635	415

Chaleur de combustion en Kcal par mole de combustible.

2) l'acide fluorhydrique formé dans ces combustions est très stable à haute température, ce qui contribue à la réalisation d'une flamme très chaude.

L'étude du rayonnement propre de ces flammes a été effectuée dans le but de déterminer leur température ; à cette fin, nous

avons comparé les intensités des raies émises par les molécules diatomiques HF, OH et CN. Dans le cas particulier du système de vibration-rotation de HF, il nous a été nécessaire, pour exprimer correctement les intensités des raies de ce spectre, de prendre en considération l'effet de l'auto-absorption et du gradient thermique le long du trajet où se trouvent les particules émettrices. Nous en avons donc fait une étude systématique pour chacune des deux flammes considérées, afin de mettre en évidence l'importance de ces deux effets sur la température déduite des mesures spectroscopiques.

CHAPITRE I

DETERMINATION THEORIQUE DE LA TEMPERATURE MAXIMALE D'UNE FLAMME.

I) ETUDE GENERALE.

La température maximale d'une flamme est définie comme la température d'équilibre entre les constituants du mélange réactionnel initial, les composés formés dans la réaction et leurs divers produits de dissociation, en considérant que l'énergie dégagée par la combustion est entièrement utilisée à échauffer les produits de la réaction ou à les dissocier. Négligeant ainsi l'énergie rayonnée et les pertes thermiques, la température théorique obtenue représente donc bien une valeur maximale.

1°- Principe du calcul.

On considère un mélange gazeux initial formé par la réunion de m constituants j , qui évolue vers un équilibre entre n constituants i à la température T_0 .

On peut définir le bilan thermique Δ_T à la température T par la relation :

$$\Delta_T = \sum_{i=1}^n C_{iT} H_{iT}^{\circ} - \sum_{j=1}^m x_j H_{j\theta}^{\circ} \quad (1-1)$$

où H_{iT}° désigne l'enthalpie de formation à la température T du radical ou de la molécule i dont le nombre de moles est C_{iT} , $H_{j\theta}^{\circ}$ l'enthalpie de formation à une température de référence θ du constituant initial j et x_j le nombre de moles de ce dernier.

Nous déterminerons la température T_o en écrivant la condition d'équilibre sous la forme :

$$\Delta_{T_o} = 0 \quad (1-2)$$

Comme on le verra lors de la description détaillée du calcul, cette équation n'est pas soluble directement ; aussi avons-nous procédé par approximations successives en calculant Δ_T pour diverses températures. On détermine alors T_o par interpolation entre deux valeurs Δ_{T_1} et Δ_{T_2} de signes opposés, les températures T_1 et T_2 étant suffisamment voisines pour justifier une interpolation linéaire ($|T_1 - T_2| \leq 200$ K).

2°- Détermination des nombres de moles C_{iT}

Les données thermodynamiques permettent de calculer les constantes K_P qui définissent en fonction de la température les relations d'équilibre entre les pressions partielles P_i des constituants d'un mélange gazeux.

En considérant les gaz comme parfaits on peut établir entre les pressions partielles P_i et les nombres de moles C_i la relation de proportionnalité :

$$\frac{C_i}{P_i} = A \quad (1-3)$$

Pour calculer le rapport A nous avons fait intervenir pour chaque élément I les deux quantités :

$$n_I = \sum_i \alpha_i P_{I\alpha_i} X \quad (1-4)$$

$$n_I^o = \sum_i \alpha_i C_{I\alpha_i} X \quad (1-5)$$

dans lesquelles $I\alpha_i X$ est la formule chimique du constituant i ; elle comporte α_i atomes de l'élément I .

La quantité n_I^o représente le nombre total d'atomes-grammes de l'élément I présents dans le mélange gazeux ; sa valeur sera choisie arbitrairement mais elle doit être identique à toute température pour que l'on puisse comparer des bilans thermiques relatifs à une même masse gazeuse.

On obtient ainsi :

$$A = \frac{C_i}{P_i} = \frac{n_I^o}{n_I} \quad (1-6)$$

d'où :

$$C_i = P_i \cdot \frac{n_I^o}{n_I} \quad (1-7)$$

Le problème est alors ramené à la détermination des pressions partielles P_i à partir desquelles on obtient d'abord n_i puis C_i . On a utilisé à cette fin le système d'équations établi comme suit :

a) b désignant le nombre d'éléments chimiques présents dans le mélange, il existe entre les nombres totaux d'atomes-grammes de chacun d'eux, $b-1$ relations indépendantes déterminées par la composition du mélange initial.

b) On peut aussi écrire n-b réactions d'équilibre indépendantes entre les n constituants, ce qui fournit le même nombre d'équations linéairement indépendantes entre les pressions partielles P_i .

c) La pression totale P_o est donnée par :

$$P_o = \sum_i P_i \quad (1-8)$$

Les n équations ainsi obtenues permettent de calculer l'ensemble des n pressions partielles. La méthode de résolution du système est celle proposée par DAMKÖHLER et EDSE ^{/3/} qui a été ensuite développée par GAYDON et WOLFHARD ^{/4/}. Le système n'étant pas directement soluble, on fixe a priori les valeurs des pressions partielles P_i relatives à deux constituants convenablement choisis et l'on calcule les (n-2) autres. Les deux équations disponibles servent alors à vérifier les hypothèses initiales et, en opérant par approximations successives, on détermine finalement les n pressions partielles qui satisfont le système d'équations.

Nous avons effectué par la méthode ci-dessus le calcul des pressions partielles pour les températures T_1 et T_2 définies au paragraphe 1°. Les valeurs relatives à la température T_o sont obtenues par interpolation linéaire.

3° - Détermination des données nécessaires au calcul de Δ_T .

Le calcul de la quantité Δ_T nécessite donc la détermination préalable des enthalpies H_{iT}^o et $H_{j\theta}^o$, ainsi que celle des constantes d'équilibre à pression constante K_P pour chacune des réactions envisagées.

On a utilisé, dans ce but, les données publiées par

ZELEZNIK et GORDON ^{/5/} sous la forme suivante :

$$\frac{H_T^o}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (1-9)$$

$$\frac{S_T^o}{R} = a_1 \log_e T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (1-10)$$

Les valeurs des coefficients a figurant dans les tables de ZELEZNIK et GORDON ont été calculées à partir de données expérimentales en choisissant une valeur nulle de l'enthalpie à la température de référence $\theta = 298,15$ K pour chacun des éléments fluor, hydrogène sous forme moléculaire et, pour le carbone à l'état de graphite.

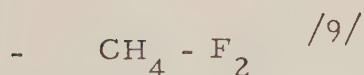
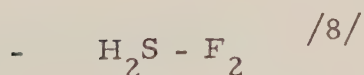
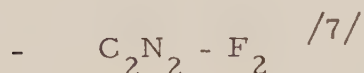
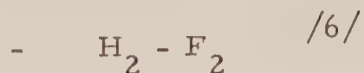
Les équations (1-9) et (1-10) permettent de calculer l'enthalpie libre F de chaque constituant d'après la relation :

$$\frac{F}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{S}{R} ; \quad (1-11)$$

d'où l'on déduit les constantes d'équilibre K_P d'après :

$$\text{Log } K_P = - \frac{\Delta F}{RT} \quad (1-12)$$

Nous avons appliqué ce calcul successivement aux flammes :



Des programmes ont été mis au point, qui ont été exploités sur IBM 1620.

Nous détaillerons plus particulièrement l'étude thermodynamique des flammes H_2-F_2 et CH_4-F_2 sur lesquelles ont été effectuées des mesures de température par une méthode spectroscopique.

II) DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME

H_2-F_2

1° - Introduction.

Le calcul théorique de la température de la flamme H_2-F_2 à partir de données thermodynamiques a été effectué primitivement par WILSON, CONWAY, ENGELBRECHT et GROSSE /10/ qui disposaient seulement de valeurs déterminées au-dessous de 1500 K. Entre autres données nécessaires, ils ont utilisé l'enthalpie de formation d'un corps ou radical à une température T, soit H_T^0 qui a été calculée à partir de la relation :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p \cdot dT \quad (1-13)$$

Ignorant la valeur de la chaleur massique à pression constante : C_p pour les températures supérieures à 1500 K, WILSON et ses collaborateurs ont choisi pour C_p une valeur constante qui était la moyenne des valeurs de C_p entre 0 et 1500 K et qu'ils ont utilisée jusqu'à 4000 K.

Depuis lors, de nouvelles mesures ont permis de déterminer les constantes thermodynamiques relatives à divers molécules ou radicaux jusqu'à la température de 5000 K. Ces données ont été rassemblées dans le rapport de ZELEZNIK et GORDON /5/.

On constate, en se basant sur ces données que C_p varie parfois de façon importante avec la température, comme en témoigne le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Valeurs de C_p en cal/mole/K.

	H	H ₂	F	F ₂	HF
1000 K	4,96	7,21	5,08	8,86	7,21
5000 K	4,96	9,37	4,97	9,87	9,37

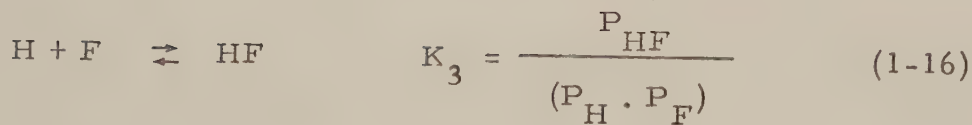
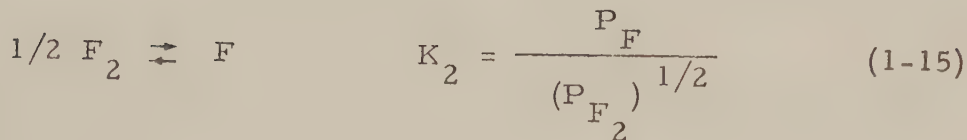
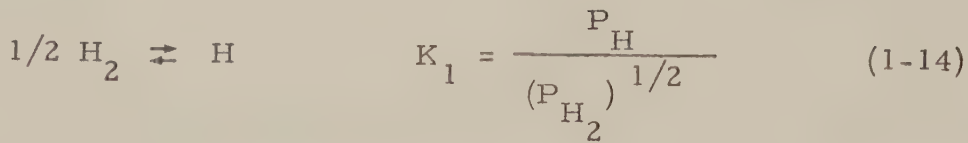
Il en résulte que l'erreur sur H_T^O peut être très importante surtout pour des molécules à plusieurs degrés de liberté, comme c'est le cas pour H₂, F₂ et HF. C'est pourquoi la valeur de la température trouvée par WILSON ^{/11/} (4300 K) est sujette à caution.

ALTMAN et FARBER ^{/12/} ont contesté la valeur de la chaleur de dissociation du fluor utilisée par WILSON (64 K cal/mole) et ils ont repris le même calcul en donnant la valeur plus récente de 37 K cal/mole. A l'aide des données thermodynamiques de COLE, FARBER et ELVERUM ^{/13/} concernant F, F₂ et HF, ALTMAN et FARBER ont ainsi obtenu une température maximale de 3956 K. Comme les données de COLE, FARBER et ELVERUM diffèrent parfois notablement de celles, beaucoup plus récentes publiées par ZELEZNIK et GORDON, il nous a semblé utile de déterminer à nouveau au moyen de ces dernières données, la température théorique de la flamme fluor-hydrogène.

2°- Calcul de la température.

Les constituants possibles du mélange à l'équilibre sont dans ce cas : H₂, F₂, H, F et HF. Les pressions partielles correspondantes sont reliées par les 5 équations suivantes :

- celles qui expriment les trois équilibres indépendants existant entre ces corps :



où K_1 , K_2 , K_3 désignent les constantes des réactions respectives,

- l'équation :

$$\sum_i P_i = 1 \quad (1-17)$$

qui exprime que la flamme brûle à la pression atmosphérique,

- la relation :

$$\frac{n_{\text{F}}}{n_{\text{H}}} = \frac{P_{\text{F}} + 2P_{\text{F}_2} + P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HF}}} = m \quad (1-18)$$

dans laquelle m désigne le rapport des débits de fluor et d'hydrogène.

a) Calcul des constantes K_P

En utilisant les tables de ZELEZNIK et GORDON /5/ nous avons pu calculer les chaleurs de formation H_T^0 et les enthalpies

libres F_T^O des constituants du mélange à l'équilibre. Nous avons rassemblé les valeurs des rapports H_T^O / RT et F_T^O / RT dans les tableaux 1-2 et 1-3. A partir de la relation (1-12) appliquée aux valeurs de F_T^O / RT des divers constituants, nous avons déterminé les constantes de réaction K_P qui figurent dans le tableau 1-4.

b) Calcul des pressions partielles P_i .

Nous avons pris comme paramètres dans le calcul les pressions partielles P_F et P_{HF} que nous avons fait varier de 0 à 1 atm. en n'admettant parmi les résultats fournis par l'ordinateur que ceux qui répondaient à la condition :

$$0,8 < \sum_i P_i < 1,2$$

A partir de ces résultats approchés nous avons déterminé par une méthode de triangulation des valeurs plus exactes de P_F et de P_{HF} permettant de vérifier avec une précision supérieure au milliè-
me les équations (1-17) et (1-18).

La différence des températures T_1 et T_2 entre lesquelles a été effectuée l'interpolation des bilans thermiques était de 200 K, quel que soit le mélange considéré.

Nous avons reporté sur la figure (1-1) les valeurs de T_0 obtenues en fonction de la composition du mélange réactionnel. L'examen de la courbe montre que la température maximale : 4004 K est atteinte pour une valeur de m voisine de 1,12. En interpolant, entre les deux températures T_1 et T_2 définies précédemment (I, 1°) les pressions partielles P_{iT} , nous avons pu calculer les valeurs de P_{iT_0} en fonction de m . Ces dernières sont rassemblées dans le tableau 1-5 et représentées par les courbes de la figure (1-2).

T en K	H	H ₂	F	F ₂	HF
1000	27, 9726	2, 4869	11, 3326	2, 9655	- 30, 1245
1500	-	-	8, 4023	3, 4850	- 18, 8298
2000	15, 2361	3, 1814	6, 9321	3, 7689	- 13, 1245
2500	12, 6890	3, 3836	6, 0482	3, 9531	- 9, 6638
2750	11, 7628	3, 4683	5, 7265	4, 0239	- 8, 3950
3000	10, 9909	3, 5447	5, 4583	4, 0849	- 7, 3324
3200	10, 4603	3, 6006	5, 2739	4, 1284	- 6, 5987
3400	9, 9920	3, 6521	5, 1112	4, 1678	- 5, 9490
3600	9, 5758	3, 7000	4, 9665	4, 2041	- 5, 3695
3800	9, 2034	3, 7446	4, 8369	4, 2377	- 4, 8493
3900	9, 0315	3, 7657	4, 7771	4, 2536	- 4, 6088
4000	8, 8683	3, 7862	4, 7203	4, 2689	- 4, 3797
5000	7, 5946	3, 9589	4, 2768	4, 3999	- 2, 5771

Tableau 1-2 : Détermination de H_T^0 / RT

T en K	H	H ₂	F	F ₂	HF
1000	11,1628	- 17,4900	- 10,9480	- 26,4436	- 55,2815
1500	-	-	- 14,9131	- 27,7623	- 45,5118
2000	- 3,3065	- 19,4649	- 17,1050	- 28,8015	- 40,9493
2500	- 6,4112	- 20,1976	- 18,5496	- 29,6640	- 38,4204
2750	- 7,5755	- 20,5241	- 19,1105	- 30,0441	- 37,5608
3000	- 8,5653	- 20,8292	- 19,5969	- 30,3968	- 36,8781
3200	- 9,2570	- 21,0595	- 19,9432	- 30,6616	- 36,4278
3400	- 9,8770	- 21,2799	- 20,2580	- 30,9135	- 36,0478
3600	- 10,4359	- 21,4897	- 20,5459	- 31,1526	- 35,7241
3800	- 10,9436	- 21,6910	- 20,8109	- 31,3808	- 35,4481
3900	- 11,1802	- 21,7880	- 20,9355	- 31,4904	- 35,3250
4000	- 11,4071	- 21,8838	- 21,0558	- 31,5986	- 35,2113
5000	- 13,2389	- 22,7486	- 22,0583	- 32,5664	- 34,4422

Tableau 1-3 : Détermination de F_T^0 / RT

T en K	$1/2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{H}$	$1/2 \text{ F}_2 \rightleftharpoons \text{F}$	$\text{H} + \text{F} \rightleftharpoons \text{HF}$
1000	$2,261.10^{-9}$	0,1029	$1,293.10^{24}$
1500	-	2,807	-
2000	$1,619.10^{-3}$	$1,494.10^1$	$8,306.10^8$
2500	$2,503.10^{-2}$	$4,116.10^1$	$7,007.10^5$
2750	$6,811.10^{-2}$	$5,965.10^1$	$5,283.10^4$
3000	$1,574.10^{-1}$	$8,132.10^1$	$6,100.10^3$
3200	$2,800.10^{-1}$	$1,007.10^2$	$1,377.10^3$
3400	$4,662.10^{-1}$	$1,217.10^2$	$3,697.10^2$
3600	$7,342.10^{-1}$	$1,440.10^2$	$1,147.10^2$
3800	1,103	$1,674.10^2$	$4,019.10^1$
3900	1,331	$1,795.10^2$	$2,476.10^1$
4000	1,592	$1,918.10^2$	$1,562.10^1$
5000	6,454	$3,168.10^2$	0,4253

Tableau 1-4 : Détermination de K_P .

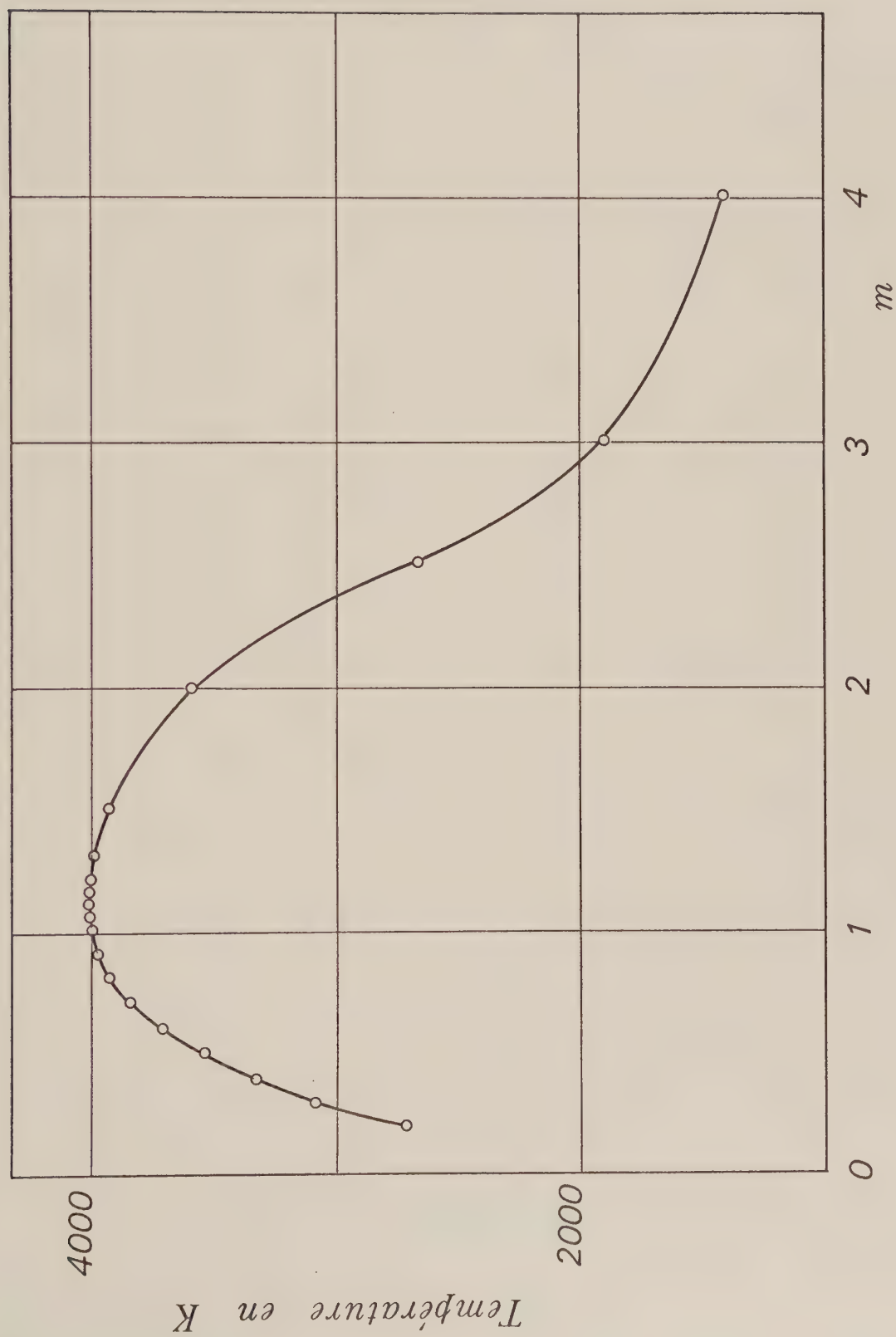


Figure 1-1 : Température calculée de la flamme $\text{H}_2 - \text{F}_2$.

n	T _o	P _H	P _{HF}	P _F	P _{H₂}	P _{F₂}
0,2	2727	0,0505	0,3248	0,0000	0,6244	0,0000
0,3	3079	0,1347	0,4290	0,0011	0,4351	-
0,4	3318	0,2050	0,5074	0,0042	0,2833	-
0,5	3518	0,2528	0,5649	0,0129	0,1692	-
0,6	3695	0,2715	0,6013	0,0339	0,0931	-
0,7	3835	0,2635	0,6165	0,0697	0,0500	-
0,8	3920	0,2384	0,6164	0,1153	0,0297	-
0,9	3968	0,2093	0,6094	0,1619	0,0192	-
1,00	3994	0,1806	0,5994	0,2069	0,0130	-
1,05	4001	0,1669	0,5937	0,2283	0,0109	-
1,10	4004	0,1539	0,5883	0,2485	0,0092	-
1,15	4004	0,1414	0,5826	0,2680	0,0078	-
1,20	4001	0,1296	0,5771	0,2866	0,0065	-
1,30	3989	0,1073	0,5663	0,3216	0,0046	-
1,50	3939	0,0695	0,5445	0,3836	0,0023	-
2,00	3612	0,0093	0,4858	0,5048	0,0000	-
2,50	2684	0,0000	0,4000	0,5998	-	0,0001
3,00	1904	-	0,3368	0,6525	-	0,0106
4,00	1410	-	0,2860	0,5695	-	0,1443

Tableau 1-5

3°- Conclusions.

a) L'écart maximal entre la température calculée au moyen des données thermodynamiques récentes et celle donnée par WILSON et coll. ^{/10/}, est de l'ordre de 300 K ; on obtient par contre un bon accord avec le résultat de ALTMAN et FARBER ^{/12/}.

b) On constate que le maximum de température est atteint pour une composition du mélange réactionnel ($m = 1, 12$) voisine de celle du mélange stoechiométrique ($m = 1$) correspondant à la réaction :



L'écart enregistré par rapport à la stoechiométrie doit être attribué à la grande instabilité thermique du fluor comparée à celle de l'hydrogène. On voit, en effet, sur la figure (1-2) que pour le mélange considéré, il existe encore environ 1 % d'hydrogène moléculaire, alors que la pression partielle du fluor moléculaire est entièrement négligeable.

III) DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME



1°- Introduction.

On sait que les chaleurs de réaction sont beaucoup plus élevées dans les combustions avec le fluor, qu'avec l'oxygène ^{/2/}.
On a ainsi dans le cas du méthane :



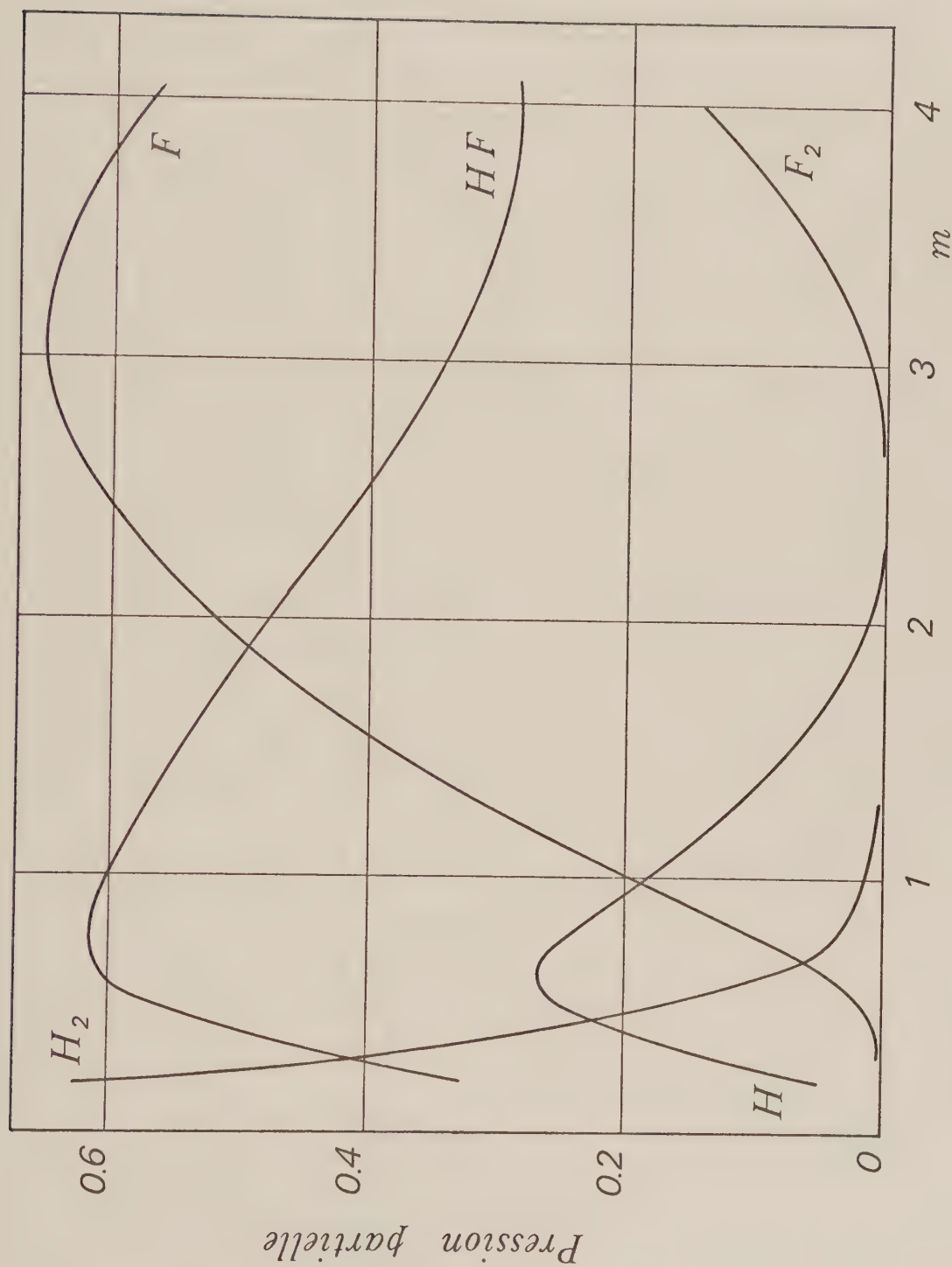


Figure 1-2 : Pression partielle des constituants de la flamme H_2-F_2 .

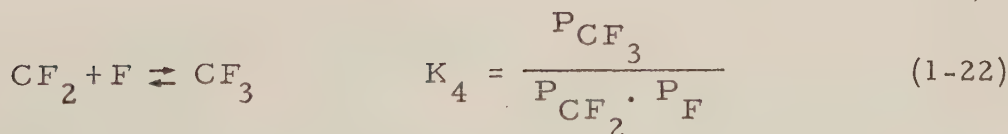
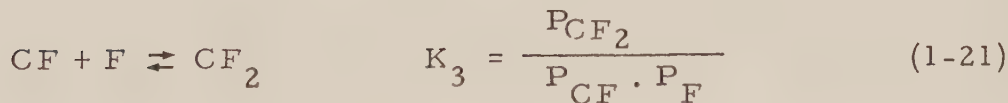
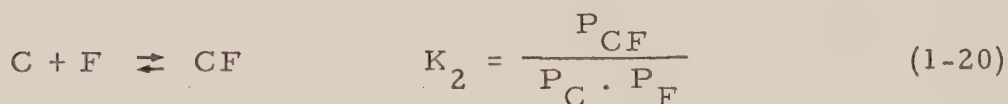
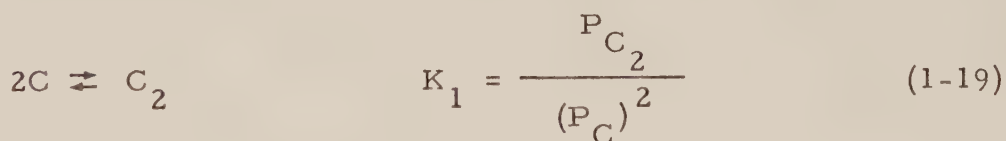
Nous étions donc en droit de penser que la température de la flamme méthane-fluor devait être très élevée. Le calcul de cette température a été effectué par la même méthode que pour la flamme $H_2 - F_2$, mais il a été rendu plus délicat en raison du nombre élevé des constituants gazeux dont il a fallu tenir compte et de la présence de particules solides de carbone dans le mélange.

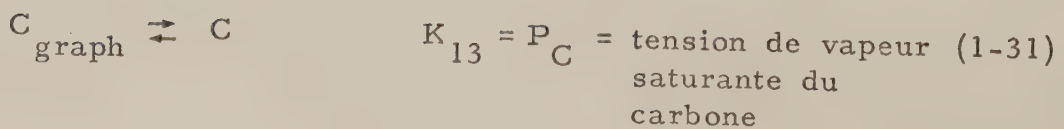
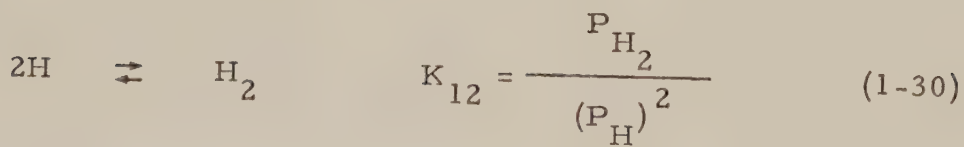
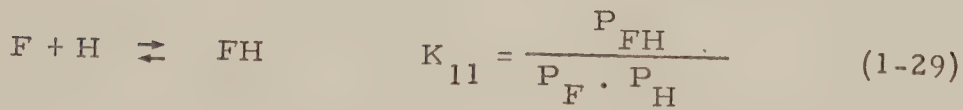
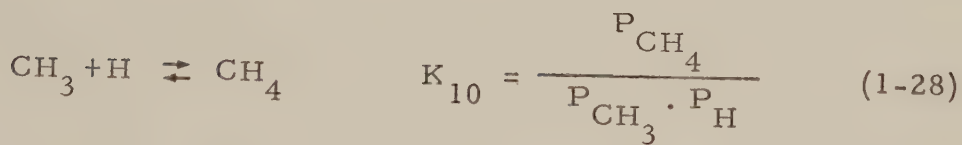
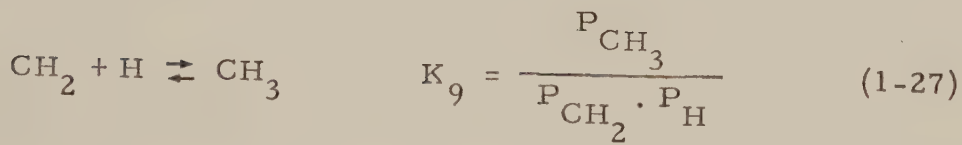
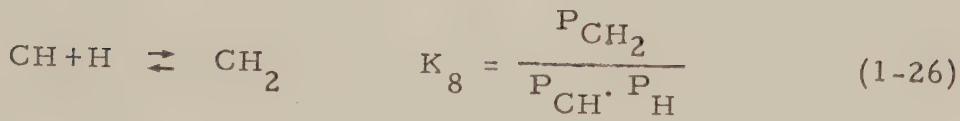
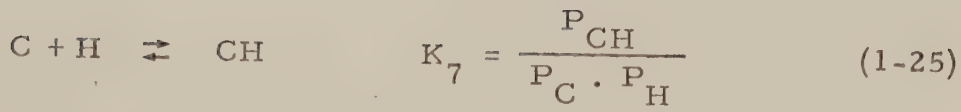
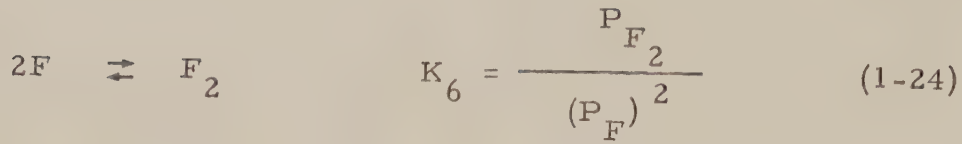
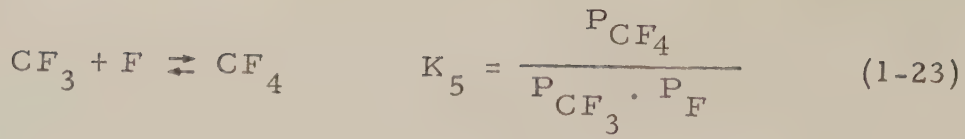
2° - Calcul de la température.

Nous n'avons fait intervenir comme constituants de la flamme que les deux gaz réactifs et les produits de dissociation (F_2 , F , H_2 , H , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2 , C et C sous forme de graphite), ainsi que les composés formés par le fluor avec le carbone et avec l'hydrogène (CF , CF_2 , CF_3 , CF_4 et HF). En particulier, nous n'avons pas tenu compte de la présence, dans le fluor, d'impuretés dont la concentration est inférieure à 1 %.

Le système de seize équations permettant le calcul des pressions partielles comprend :

- Les équations (1-19) à (1-31) exprimant les différents équilibres indépendants, à pression constante, à savoir :





Dans ces expressions, $K_1 - K_{13}$ désignent les constantes de chacune des réactions.

- La relation : $\sum_i P_i = 1$ (1-32)

- Par suite de la présence de carbone à l'état de graphite dans la flamme, il nous faut faire intervenir une quantité $P_{C_{\text{graph}}}$ proportionnelle au nombre de moles C_{graph} et définie comme pour les autres constituants du mélange, par la relation :

$$\frac{C_{C_{\text{graph}}}}{P_{C_{\text{graph}}}} = \frac{C_i}{P_i} = A \quad (1-33)$$

Il devient alors possible d'écrire l'équation exprimant les nombres relatifs d'atomes d'hydrogène et de carbone :

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{P_H + 2P_{H_2} + P_{CH} + 2P_{CH_2} + 3P_{CH_3} + 4P_{CH_4} + P_{HF}}{P_{C_{\text{graph}}} + P_C + 2P_{C_2} + P_{CF} + P_{CF_2} + P_{CF_3} + P_{CF_4} + P_{CH} + P_{CH_2} + P_{CH_3} + P_{CH_4}} = 4 \quad (1-34)$$

puisque ces deux éléments proviennent exclusivement du méthane.

- L'équation : (1-35)

$$\frac{n_F}{n_H} = \frac{P_{HF} + P_F + 2P_{F_2} + P_{CF} + 2P_{CF_2} + 3P_{CF_3} + 4P_{CF_4}}{n_H} = m$$

qui fixe le rapport des débits de méthane et de fluor.

a) Calcul des constantes K_P :

Les chaleurs de formation H_T^0 et les enthalpies libres F_T^0 des constituants du mélange à l'équilibre sont rassemblées dans les tableaux

1-6 et 1-7. Les valeurs des constantes K_P que l'on en a déduites, en appliquant la relation (1-12) figurent dans le tableau 1-8.

b) Calcul des pressions partielles P_i .

b-1) Tant qu'il existe dans la flamme des particules de carbone solide, la pression partielle P_C qui est la tension de vapeur saturante est égale à K_{13} (Cf. tableau 1-8). Nous avons alors choisi comme paramètres arbitraires P_H et P_C ; les relations (1-32) et (1-35) ont ensuite servi à vérifier les hypothèses initiales. Les étapes du calcul correspondant sont résumées dans le schéma I. Alors que dans le cas de la flamme fluor-hydrogène nous avons pu déterminer directement chaque pression partielle à partir de celles qui étaient déjà connues, il nous a fallu introduire pour la flamme méthane-fluor, des calculs itératifs représentés par les cycles 1 et 2. Chacun d'eux suppose une attribution préalable de valeurs à certaines pressions partielles ; les équations d'équilibre qui deviennent alors disponibles servent à les recalculer et à introduire en début de cycle des valeurs plus correctes que celles choisies initialement. On obtient un cycle convergent si les valeurs initiales sont de l'ordre de grandeur des valeurs réelles.

C'est ainsi qu'en prenant dans le cycle 1, des valeurs nulles pour P_{CH} , P_{CH_2} , P_{CH_3} et P_{CH_4} , on obtient un cycle convergent car la contribution de ces molécules à n_C est très faible. De même, nous avons posé initialement $P_H = P_{H_2} = 0$ dans le cycle 2, car, pour les températures envisagées ces deux pressions partielles restent faibles devant celle de HF.

Nous avons admis que lorsque les différences ΔP entre

T en K	2400	2600	2800	3000	3100	3200	3300	3400	3500	3600	3700	3800
C gaz	38,114	35,379	33,036	31,006	30,090	29,231	28,425	27,666	26,951	26,276	25,638	25,034
C ₂	45,899	42,736	40,029	37,685	36,627	35,635	34,705	33,829	33,003	32,224	31,487	30,789
C graph	2,294	2,358	2,415	2,466	2,489	2,511	2,533	2,553	2,572	2,591	2,608	2,625
F	6,196	5,912	5,669	5,458	5,363	5,274	5,190	5,111	5,037	4,966	4,900	4,837
F ₂	3,921	3,983	4,037	4,085	4,107	4,128	4,149	4,168	4,186	4,204	4,221	4,238
CF	19,438	18,294	17,314	16,466	16,083	15,724	15,387	15,070	14,772	14,490	14,223	13,971
CF ₂	-0,456	0,124	0,623	1,056	1,252	1,437	1,610	1,774	1,928	2,074	2,213	2,344
CF ₃	-16,551	-14,431	-12,607	-11,019	-10,300	-9,624	-8,987	-8,386	-7,818	-7,280	-6,770	-6,286
CF ₄	-34,764	-31,028	-27,818	-25,031	-23,770	-22,586	-21,473	-20,423	-19,433	-18,496	-17,609	-16,767
CH	33,593	31,378	29,482	27,839	27,098	26,404	25,752	25,138	24,561	24,015	23,500	23,012
CH ₂	19,516	18,550	17,728	17,018	16,699	16,400	16,120	15,857	15,609	15,376	15,156	14,947
CH ₃	13,665	13,323	13,037	12,795	12,687	12,586	12,493	12,406	12,324	12,248	12,176	12,109
CH ₄	4,566	5,173	5,708	6,182	6,399	6,606	6,801	6,987	7,165	7,334	7,495	7,649
HF	-10,243	-9,128	-8,168	-7,332	-6,954	-6,599	-6,264	-5,949	-5,651	-5,370	-5,103	-4,849
H	13,114	12,297	11,597	10,991	10,717	10,460	10,219	9,992	9,778	9,576	9,384	9,203
H ₂	3,347	3,419	3,484	3,545	3,573	3,600	3,627	3,652	3,677	3,700	3,723	3,745

Tableau 1-6 : Valeurs de H_T^0/RT

Tableau 1-7 : Valeurs de F_T^0 / RT

T en K	2400	2600	2800	3000	3100	3200	3300	3400	3500	3600	3700	3800
C gaz	13,887	10,947	8,413	6,205	5,203	4,261	3,374	2,537	1,746	0,996	0,285	-0,391
C ₂	12,482	8,936	5,870	3,191	1,972	0,825	-0,257	-1,280	-2,248	-3,167	-4,040	-4,870
C graph	-3,175	-3,361	-3,538	-3,717	-3,788	-3,867	-3,945	-4,021	-4,095	-4,168	-4,239	-4,309
F	-18,300	-18,784	-19,213	-19,597	-19,774	-19,943	-20,104	-20,258	-20,405	-20,546	-20,681	-20,811
F ₂	-29,503	-29,819	-30,116	-30,397	-30,531	-30,662	-30,789	-30,913	-31,034	-31,152	-31,268	-31,381
CF	-14,832	-16,341	-17,660	-18,825	-19,359	-19,863	-20,342	-20,797	-21,229	-21,641	-22,035	-22,411
CF ₂	-42,101	-42,088	-42,116	-42,174	-42,212	-42,255	-42,302	-42,352	-42,406	-42,462	-42,521	-42,582
CF ₃	-66,550	-65,311	-64,310	-63,496	-63,146	-62,830	-62,544	-62,284	-62,049	-61,837	-61,644	-61,470
CF ₄	-89,864	-87,233	-85,054	-83,232	-82,432	-81,696	-81,018	-80,393	-79,815	-79,281	-78,786	-78,328
CH	3,234	0,635	-1,619	-3,596	-4,496	-5,346	-6,148	-6,908	-7,628	-8,312	-8,963	-9,853
CH ₂	-13,012	-14,535	-15,879	-17,077	-17,630	-18,155	-18,656	-19,133	-19,589	-20,026	-20,444	-20,845
CH ₃	-23,830	-24,910	-25,886	-26,777	-27,195	-27,596	-27,982	-28,354	-28,712	-29,058	-29,393	-29,717
CH ₄	-34,598	-34,988	-35,391	-35,802	-36,008	-36,214	-36,421	-36,627	-36,832	-37,036	-37,239	-37,441
HF	-38,827	-38,052	-37,411	-36,877	-36,643	-36,428	-36,230	-36,048	-35,880	-35,724	-35,581	-35,448
H	-5,884	-6,901	-7,787	-8,565	-8,921	-9,257	-9,575	-9,877	-10,163	-10,436	-10,696	-10,944
H ₂	-20,060	-20,331	-20,587	-20,829	-20,946	-21,060	-21,171	-21,279	-21,386	-21,490	-21,591	-21,691

Equilibre	Cte	2600	3000	3200	3400	3500	3600	3700	3800
$2C \rightleftharpoons C_2$	K_1	$4,241.10^5$	$1,008.10^4$	$2,203.10^3$	$5,748.10^2$	$3,110.10^2$	$1,739.10^2$	$1,004.10^2$	$5,965.10^1$
$C+F \rightleftharpoons CF$	K_2	$4,934.10^3$	$2,288.10^2$	$6,548.10^1$	$2,167.10^1$	$1,306.10^1$	8,097	5,146	3,350
$CF+F \rightleftharpoons CF_2$	K_3	$1,057.10^3$	$4,263.10^1$	$1,157.10^1$	3,662	2,164	1,317	$8,232.10^{-1}$	$5,276.10^{-1}$
$CF_2+F \rightleftharpoons CF_3$	K_4	$8,466.10^1$	5,609	1,881	$7,219.10^{-1}$	$4,670.10^{-1}$	$3,100.10^{-1}$	$2,106.10^{-1}$	$1,463.10^{-1}$
$CF_3+F \rightleftharpoons CF_4$	K_5	$2,305.10^1$	1,149	$3,406.10^{-1}$	$1,165.10^{-1}$	$7,142.10^{-2}$	$4,498.10^{-2}$	$2,905.10^{-2}$	$1,920.10^{-2}$
$2F \rightleftharpoons F_2$	K_6	$4,312.10^{-4}$	$1,512.10^{-4}$	$9,858.10^{-5}$	$6,756.10^{-5}$	$5,682.10^{-5}$	$4,825.10^{-5}$	$4,132.10^{-5}$	$3,568.10^{-5}$
$C+H \rightleftharpoons CH$	K_7	$3,029.10^1$	3,439	1,419	$6,492.10^{-1}$	$4,539.10^{-1}$	$3,237.10^{-1}$	$2,350.10^{-1}$	$1,736.10^{-1}$
$CH+H \rightleftharpoons CH_2$	K_8	$3,902.10^3$	$1,365.10^2$	$3,492.10^1$	$1,047.10^1$	6,037	3,588	2,192	1,375
$CH_2+H \rightleftharpoons CH_3$	K_9	$3,226.10^1$	3,112	1,202	$5,189.10^{-1}$	$3,533.10^{-1}$	$2,458.10^{-1}$	$1,744.10^{-1}$	$1,260.10^{-1}$
$CH_3+H \rightleftharpoons CH_4$	K_{10}	$2,398.10^1$	1,583	$5,278.10^{-1}$	$2,011.10^{-1}$	$1,295.10^{-1}$	$8,559.10^{-2}$	$5,786.10^{-2}$	$3,999.10^{-2}$
$F+H \rightleftharpoons FH$	K_{11}	$2,349.10^5$	$6,095.10^3$	$1,377.10^3$	$3,698.10^2$	$2,026.10^2$	$1,147.10^2$	$6,696.10^1$	$4,020.10^1$
$2H \rightleftharpoons H_2$	K_{12}	$6,847.10^2$	$4,041.10^1$	$1,275.10^1$	4,598	2,884	1,855	1,221	$8,219.10^{-1}$
$C_{graph} \rightleftharpoons C_{gaz}$	K_{13}	$6,105.10^{-7}$	$4,961.10^{-5}$	$2,951.10^{-4}$	$1,419.10^{-3}$	$2,907.10^{-3}$	$5,728.10^{-3}$	$1,085.10^{-2}$	$1,992.10^{-2}$

Tableau 1-8 : Valeurs de K_P .

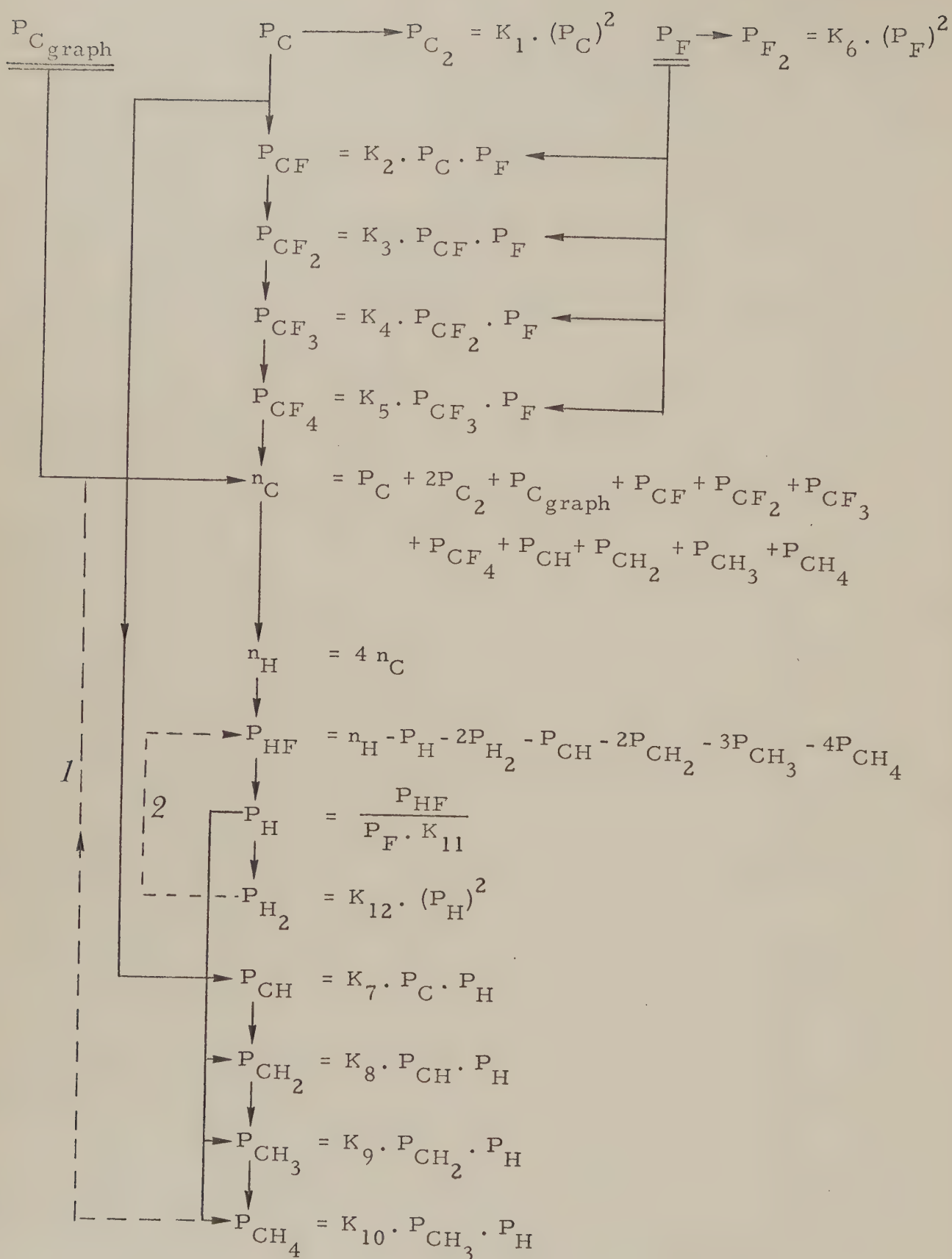
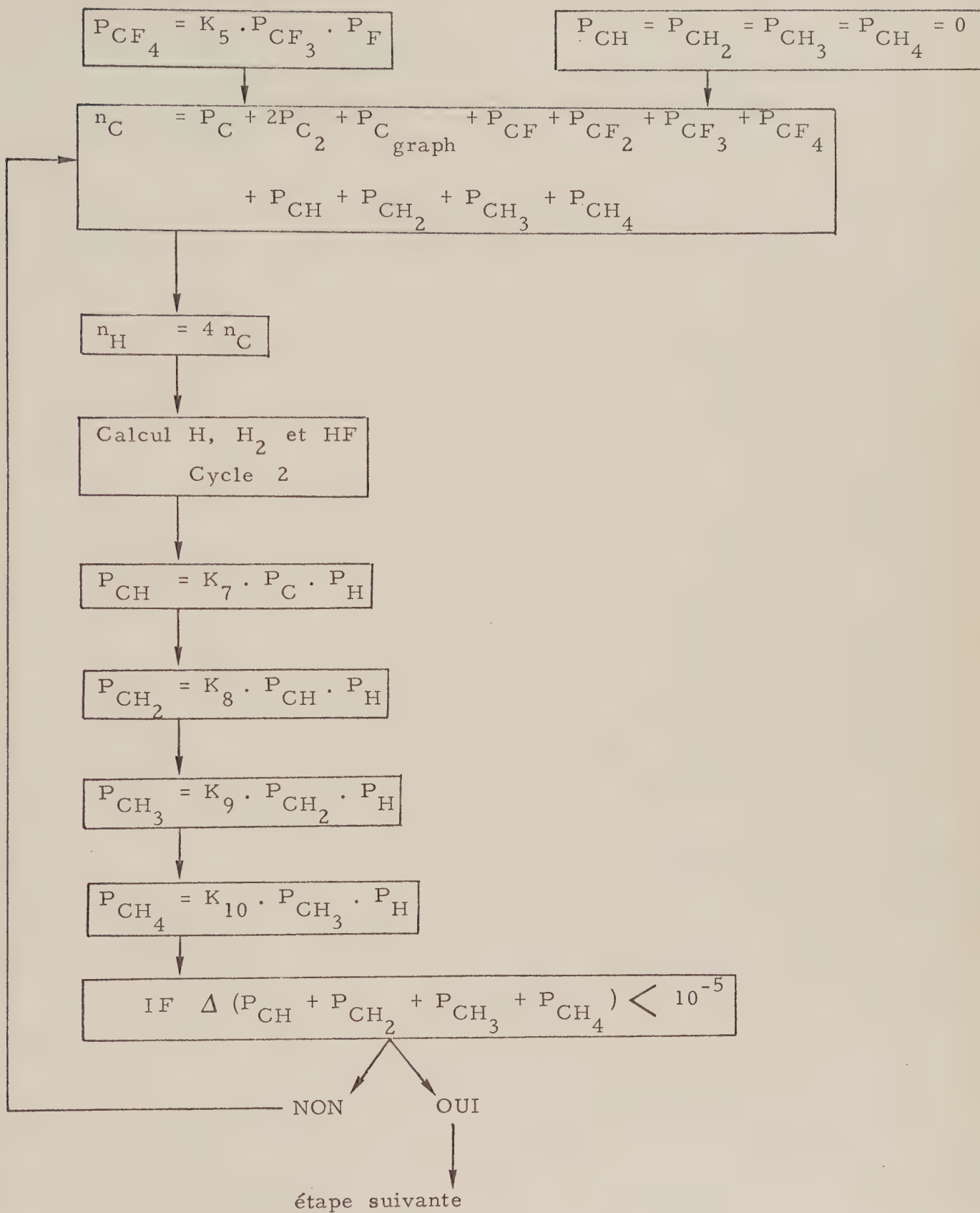
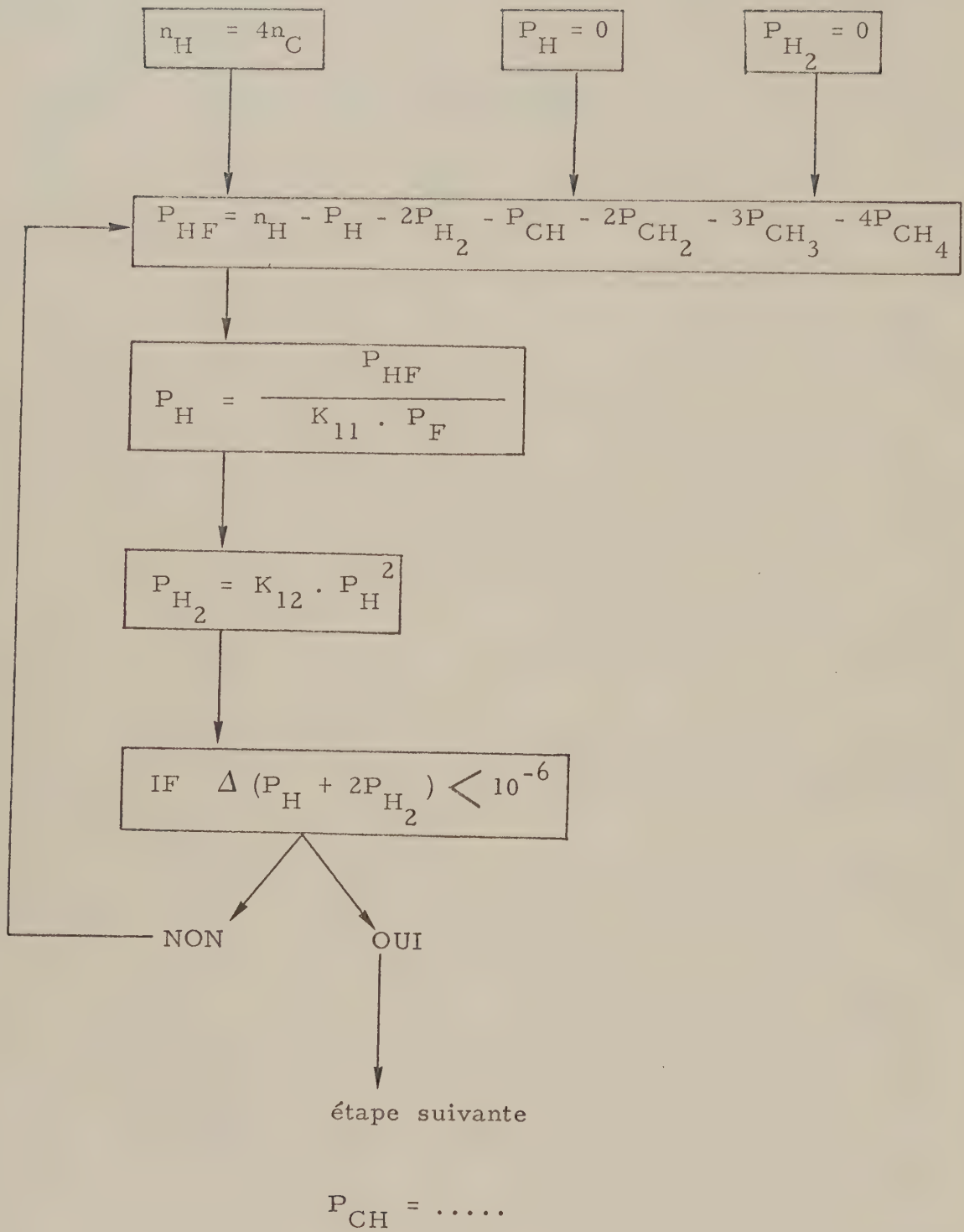


Schéma I



$$P = \sum_i P_i$$



Analyse du Cycle 2

deux valeurs successives des pressions partielles sont inférieures à 10^{-5} pour le cycle 1 et 10^{-6} pour le cycle 2, nous pouvons passer à l'étape suivante du calcul (Cf. analyse des cycles).

b-2) Le calcul effectué suivant le schéma I montre qu'au delà d'une valeur de m voisine de 2,5, il n'existe plus dans la flamme de carbone à l'état de graphite. Aussi pour $m > 2,5$, avons-nous modifié le calcul précédent selon le schéma II, en choisissant dans ce cas P_C et P_F comme paramètres arbitraires; le déroulement du calcul reste analogue à celui du schéma I.

b-3) Lorsque m est inférieur à 0,7 le cycle 2 du premier schéma conduit à une suite divergente à cause de la trop faible valeur de P_F dans la relation (1-29).

Nous avons alors utilisé le schéma III dans lequel le seul paramètre auquel on donne une valeur arbitraire est P_H . Les pressions partielles de F , F_2 , CF , CF_2 , CF_3 et CF_4 peuvent ici être négligées devant celle de HF , car on a constaté, en appliquant le schéma I, que leur valeur diminue très rapidement avec m .

En procédant comme pour la flamme fluor-hydrogène à l'interpolation entre deux températures T_1 et T_2 , qui différaient ici de 50 K, on a obtenu la température T_0 cherchée. Sa variation en fonction de la composition du mélange réactionnel est représentée sur la figure (1-3).

Nous avons rassemblé dans le tableau 1-9 les valeurs des pressions partielles P_{iT} des constituants de la flamme pour différentes concentrations m . Leur variation avec m est donnée par les courbes des figures (1-4) et (1-5).

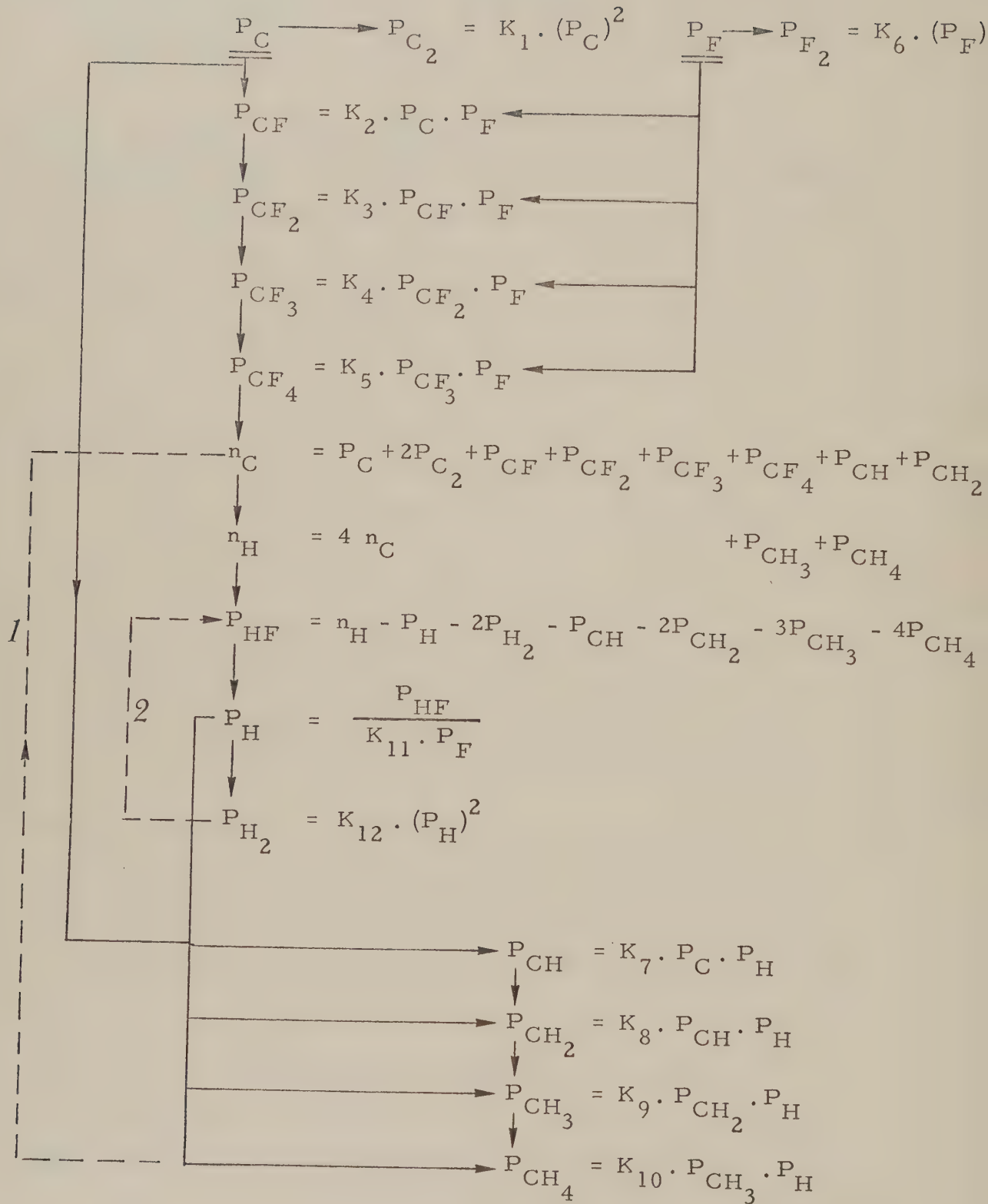


Schéma II

m	0,2	0,7	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,75	2	4
C _{graph}	0,4137	0,2265	0,1635	0,1384	0,1226	0,1116	0,1049	0,1010	0,0988	0,0971	0,0937	0,0812	0,0000
F	0,0000	0,0365	0,0962	0,1326	0,1711	0,2101	0,2485	0,2856	0,3202	0,3524	0,3951	0,4473	0,6334
C	0,0000	0,0079	0,0161	0,0179	0,0183	0,0175	0,0159	0,0140	0,0114	0,0091	0,0060	0,0025	1,857. 10 ⁻⁶
C ₂	0,0000	0,0082	0,0185	0,0210	0,0215	0,0204	0,0183	0,0155	0,0125	0,0097	0,0060	0,0022	0,0000
CF	0,0000	0,0019	0,0060	0,0086	0,0111	0,0135	0,0155	0,0171	0,0182	0,0187	0,0186	0,0160	0,0003
CF ₂	0,0000	0,0001	0,0004	0,0007	0,0011	0,0017	0,0024	0,0034	0,0046	0,0062	0,0095	0,0183	0,0076
CF ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,0011	0,0046	0,0315
CF ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0338
CH	0,0000	0,0005	0,0005	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₂	0,0000	0,0003	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
F ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H	0,0145	0,2091	0,1490	0,1175	0,0913	0,0699	0,0530	0,0397	0,0294	0,0212	0,0125	0,0048	0,0001
H ₂	0,6542	0,0658	0,0210	0,0122	0,0073	0,0044	0,0027	0,0017	0,0010	0,0006	0,0003	0,0001	0,0000
HF	0,3311	0,6693	0,6920	0,6891	0,6781	0,6623	0,6434	0,6231	0,6022	0,5813	0,5507	0,5041	0,2934

Tableau 1-9 : Valeurs des pressions partielles p_i.

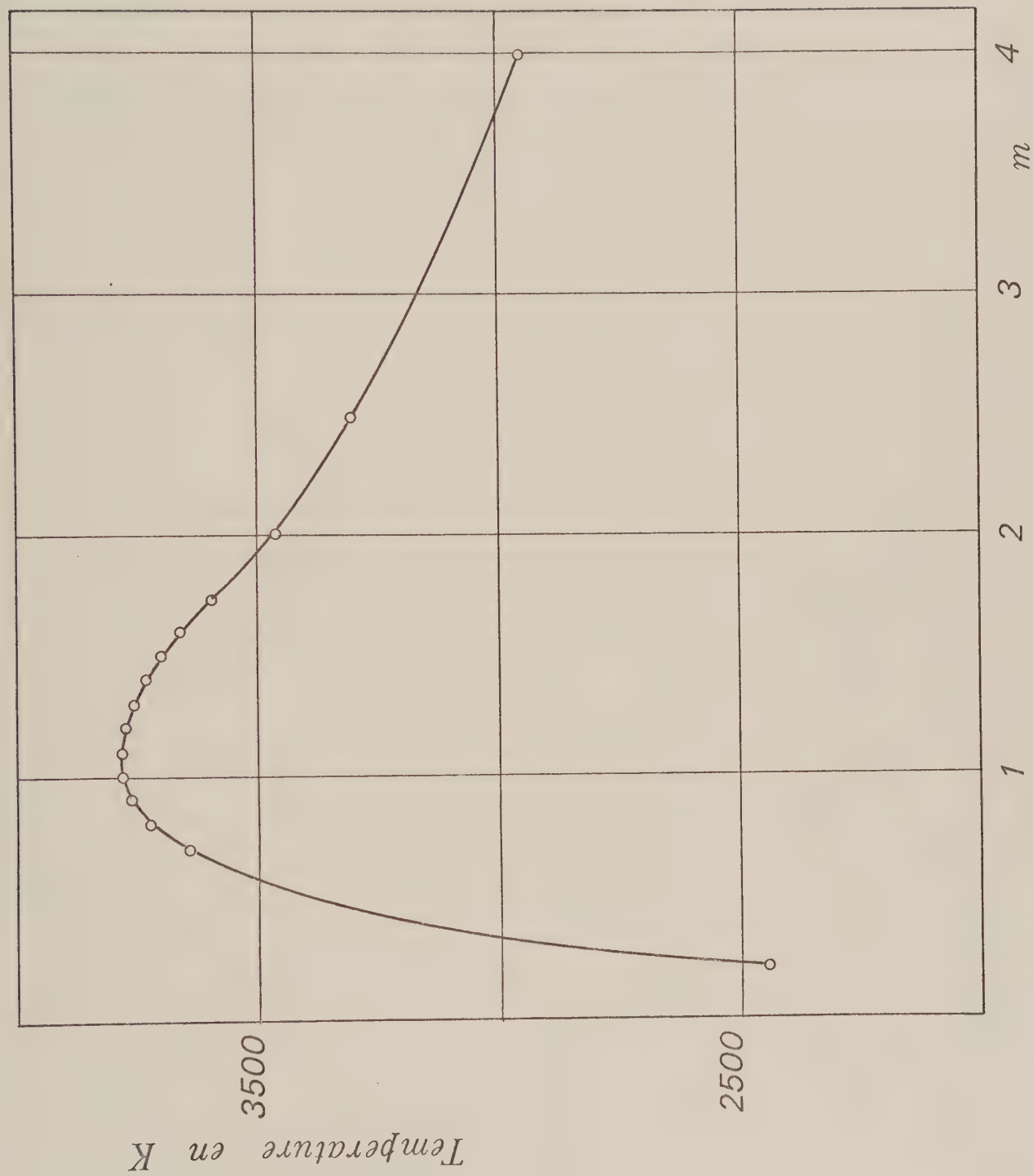


Figure 1-3 : Température calculée de la flamme $\text{CH}_4 - \text{F}_2$.

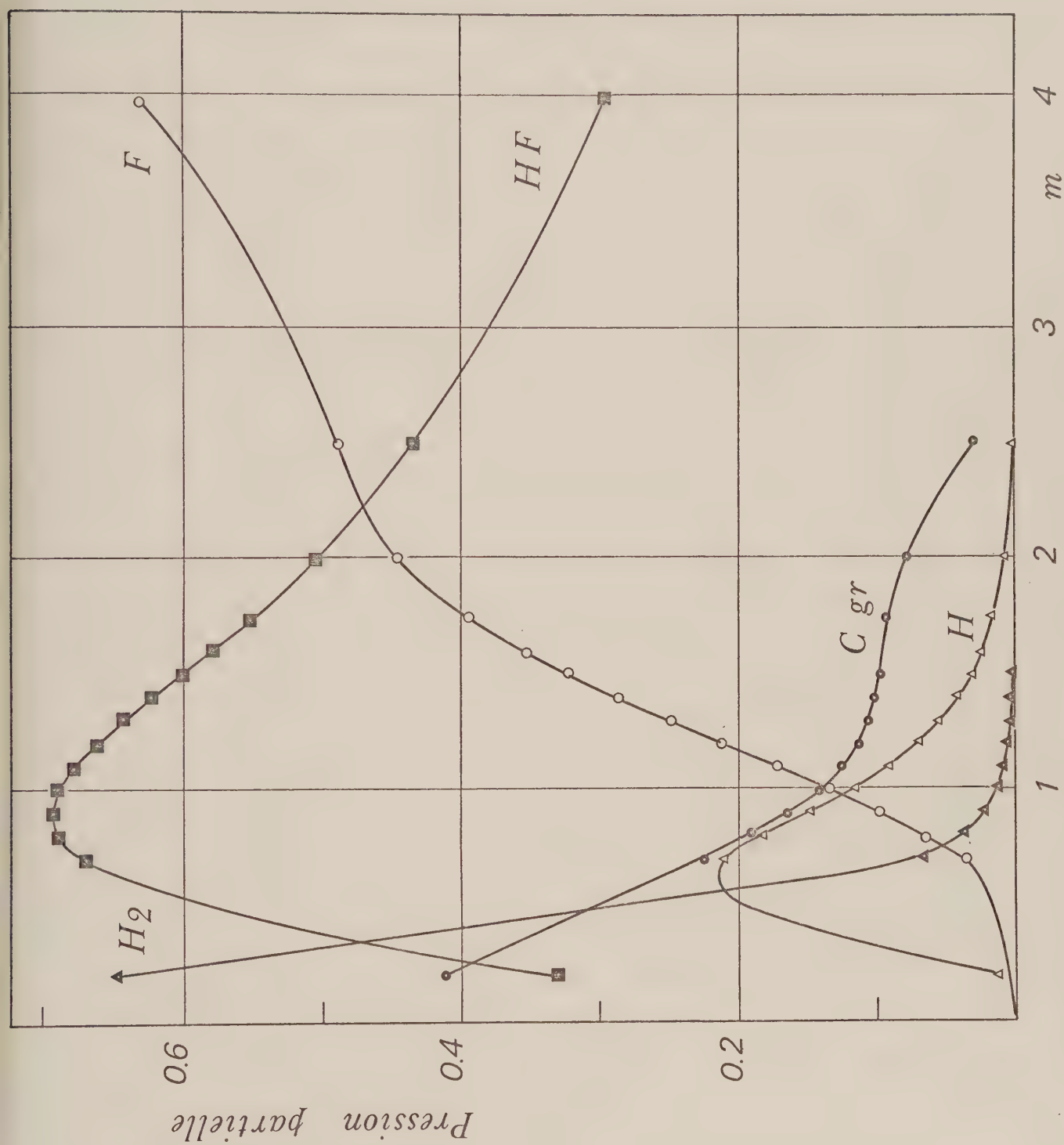


Figure 1-4 : Pression partielle de quelques constituants de la flamme $\text{CH}_4 - \text{F}_2$.

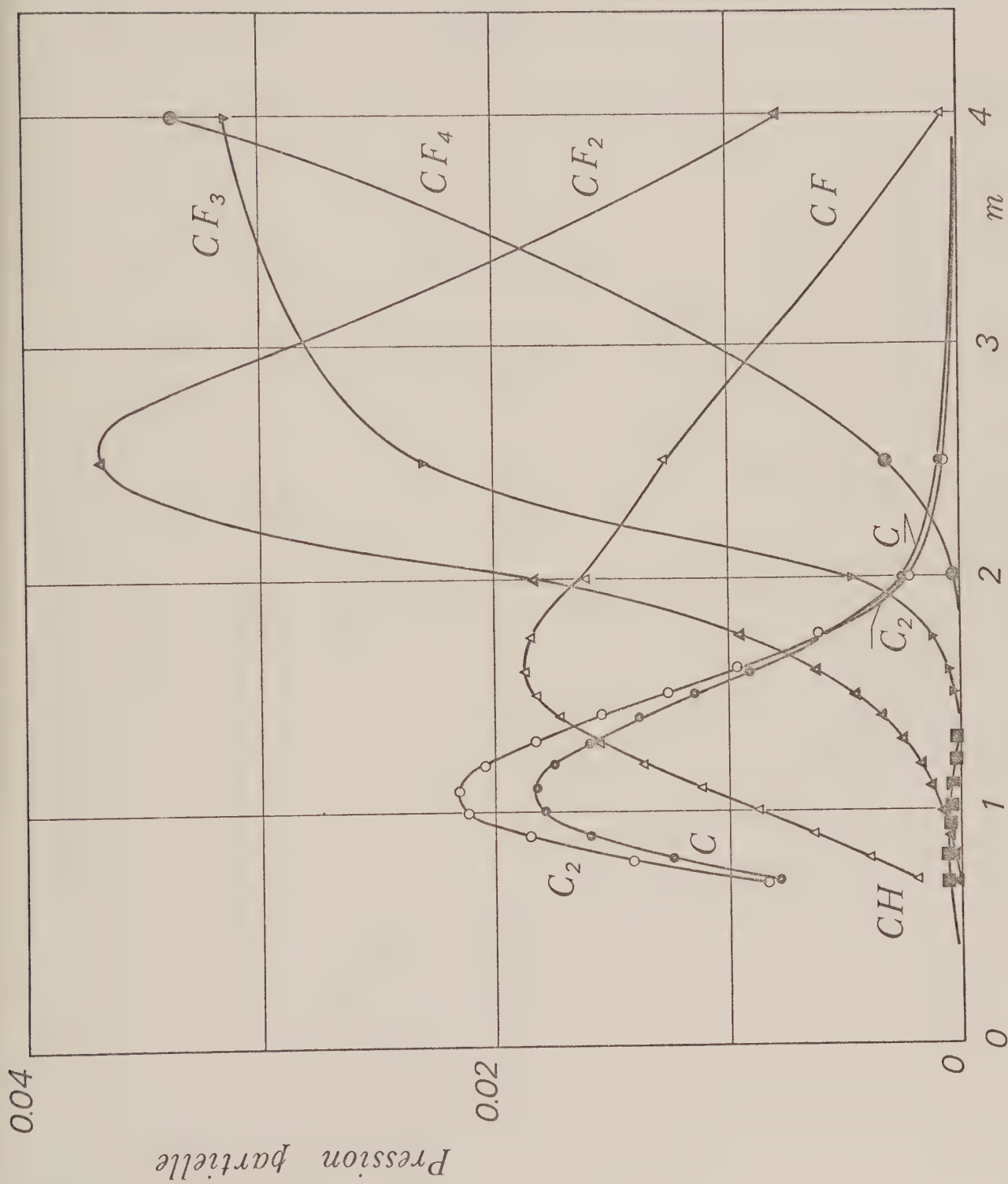
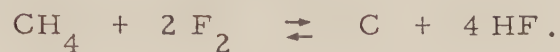


Figure 1-5 : Pression partielle de quelques constituants de la flamme $\text{CH}_4\text{-F}_2$.

La température maximale qui est égale à 3751 K, est obtenue, pour $m = 1,10$, c'est-à-dire pour un mélange dont la composition (31,3 % de méthane et 68,7 % de fluor) est voisine de celle qui correspond à l'équilibre :



CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION SUR L'INTENSITE DES RAIES EMISES PAR LES MOLECULES DIATOMIQUES. APPLICATION A HF ET OH.

INTRODUCTION.

L'intensité d'une raie de rotation émise par une molécule diatomique peut s'écrire sous la forme ^{/14/} :

$$I = \frac{64 \pi^4 c}{3} \cdot \frac{N}{Q_R} \cdot \nu^4 \cdot \sum |R|^2 \cdot e^{-E_u/kT} \quad (2-1)$$

où ν est le nombre d'ondes de la transition, E_u l'énergie du niveau supérieur et $\sum |R|^2$ la somme des carrés des éléments de matrice du moment dipolaire. On admet lorsque l'on écrit cette relation, que l'équilibre thermique entre les divers niveaux de rotation est réalisé, N étant la population du niveau fondamental et Q_R la fonction de partition correspondante.

En vue de l'utilisation ultérieure de nos résultats expérimentaux, nous avons dû déterminer théoriquement l'intensité relative

La fonction d'onde Ψ s'écrit alors :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{vJ}(r) Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (2-4)$$

Le terme $\frac{J(J+1)}{r^2}$ de la relation (2-3) est dû au couplage existant entre les mouvements de rotation et de vibration de la molécule. Il a pour effet de modifier la fonction d'onde radiale notamment en la rendant dépendante du nombre quantique de rotation J . Lorsque ce couplage est peu important (rotation lente dans le cas des faibles valeurs de J par exemple), le terme $\frac{J(J+1)}{r^2}$ est négligeable devant $\frac{8\pi^2\mu}{h^2} U(r)$ et l'équation (2-3) devient celle d'un oscillateur non tournant dont la fonction potentielle est $U(r)$.

II - DETERMINATION DE L'INTENSITE D'UNE RAIE DE ROTATION.

En considérant que les variables angulaires et radiale du moment dipolaire sont séparables, on peut écrire :

$$M_{\tau} = M(r) f_{\tau}(\theta, \varphi) \quad (2-5)$$

Les relations (2-4) et (2-5) donnent alors :

$$\begin{aligned} \Sigma |R|^2 &= \left| \langle R_{v'J'}(r) | M(r) | R_{v''J''}(r) \rangle \right|^2 \times \\ \sum_{m'm''} \sum_{\tau} &\left| \langle Y_{J'}^{m'}(\theta, \varphi) | f_{\tau}(\theta, \varphi) | Y_{J''}^{m''}(\theta, \varphi) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (2-6)$$

- Le facteur d'intensité :

$$S_J = \sum_{m'm''} \sum_{\tau} \left| \langle Y_{J'}^{m'}(\theta, \varphi) | f_{\tau}(\theta, \varphi) | Y_{J''}^{m''}(\theta, \varphi) \rangle \right|^2 \quad (2-7)$$

a été calculé pour de nombreuses transitions ; les résultats ont été rassemblés par HERZBERG ^{/14/}. En particulier pour une transition $\Sigma - \Sigma$ (cas du système de vibration-rotation de HF), on trouve pour les deux branches P et R :

$$S_J = \frac{J' + J'' + 1}{2} \quad (2-8)$$

- Le terme :

$$F'_{vJ} = \left| \langle R_{v'J'}(r) | M(r) | R_{v''J''}(r) \rangle \right|^2 \quad (2-9)$$

qui représente la contribution de la fonction d'onde radiale à l'intensité, se met habituellement sous la forme :

$$F'_{vJ} = \left| \langle R_{v'}(r) | M(r) | R_{v''}(r) \rangle \right|^2 \times F_{vJ}, \quad (2-10)$$

produit du carré de l'élément de matrice d'un oscillateur non tournant par le facteur F_{vJ} désigné sous le nom de facteur de correction d'interaction vibration-rotation. Ce dernier est égal à l'unité en l'absence de couplage vibration-rotation.

En regroupant dans un facteur constant toutes les grandeurs qui ne dépendent pas du nombre quantique J, l'intensité d'une raie de rotation (2-1) devient alors :

$$I = C \nu^4 S_J F_{vJ} e^{-E_u/kT} \quad (2-11)$$

si l'on tient compte du couplage vibration-rotation au lieu de :

$$I = C \nu^4 S_J e^{-E_u/kT} \quad (2-12)$$

si on le néglige.

Toutes les déterminations théoriques du terme F_{vJ} ont montré que son influence était d'autant plus grande que le rapport des constantes moléculaires B_e/ω_e était plus important.

Ainsi, pour les molécules diatomiques ne comportant pas d'atome d'hydrogène, la valeur de B_e/ω_e est peu élevée, elle ne dépasse pas en général $1,5 \cdot 10^{-3}$ ^{/14/}. Dans ce cas, HERMAN, ROTHERY et RUBIN ^{/16/} ont montré en calculant le terme F_{vJ} pour la molécule CO qu'il ne s'écartait de l'unité que pour de très grandes valeurs de J (environ 3 % pour J = 50). De même l'étude expérimentale du radical CN dans une flamme $C_2N_2 - O_2$ ^{/17/} a montré que l'interaction vibration-rotation n'avait aucune influence sur l'intensité des raies du système $^2\Sigma - ^2\Sigma$ de ce radical.

En revanche, il n'en est pas de même pour les molécules diatomiques qui contiennent un atome d'hydrogène telles que OH et HF; leur faible moment d'inertie conduit à des valeurs de B_e/ω_e au moins égales à $6 \cdot 10^{-3}$ ^{/14/}. Dans les calculs d'intensité effectués sur ces deux molécules, nous avons donc tenu compte du facteur de correction d'interaction vibration-rotation, de la manière qui sera indiquée ci-après.

III - DETERMINATION DE F_{vJ} POUR LES MOLECULES OH ET HF.

1° - Introduction.

Le calcul de facteur de correction F_{vJ} a été mené à bien suivant les deux procédés suivants :

a) d'un point de vue semi-classique la rotation d'un système de référence lié à l'axe internucléaire introduit une accélération de Coriolis qui se traduit par une composante supplémentaire du moment dipolaire, perpendiculaire à l'axe internucléaire. Le calcul de F_{vJ} à partir de ce schéma a été réalisé par BENESCH^{/18/} puis par JACOBI^{/19/}.

b) En mécanique ondulatoire, on calcule F_{vJ} à partir d'une part, d'une fonction d'onde qui tienne compte de l'interaction vibration-rotation et d'autre part, de l'expression $M(r)$ du moment dipolaire. De nombreux travaux^{/20-25/} ont été consacrés à cette question ; nous les avons utilisés pour les molécules HF et OH.

2°- Calcul de la fonction d'onde radiale.

La relation (2-3) peut être intégrée pour diverses formes du potentiel $U(r)$. La plus couramment utilisée qui est relative à l'oscillateur de PEKERIS^{/26/} pour lequel $U(r)$ est un potentiel de MORSE, a servi aux calculs relatifs à OH et HF. Dans ce cas, l'intégration analytique de l'équation (2-3) conduit en utilisant les notations de HERMAN et RUBIN^{/21/} à la fonction G mise par ces auteurs sous la forme :

$$G(z) = N_0 e^{-z/2} z^{b/2} {}_1F_1(-v, b+1, z) \quad (2-19)$$

où la fonction hypergéométrique confluyente F a pour expression :

$${}_1F_1(a, b, x) = \sum_n \frac{a(a+1) \dots (a+n-1) x^n}{b(b+1) \dots (b+n-1) n!} \quad (2-20)$$

3° - Détermination de F_{vJ} .

a) Application à HF.

Le calcul de F_{vJ} relatif à HF a été effectué à l'aide de la fonction d'onde radiale (2-19) et de l'expression suivante du moment dipolaire :

$$M(r) = \sum_i M_i (r - r_e)^i \quad (2-21)$$

HERMAN, ROTHERY et RUBIN ^{/16/} ont déterminé une expression analytique de F_{vJ} alors que CASHION ^{/27/}, puis MEREDITH et KENT ^{/28/} ont réalisé un calcul numérique. Nous avons représenté sur la figure (2-1) les valeurs de F_{vJ} que nous avons utilisées, ce sont celles fournies par MEREDITH et KENT ^{/28/}.

On peut constater que pour la branche R de la bande 3-0 ce facteur reste voisin de 1 pour les faibles valeurs de J qui correspondent à nos mesures expérimentales ; le facteur de correction F_{vJ} ne joue donc pas un rôle important dans le calcul des intensités.

En revanche, pour la branche R de la bande 1-0, la diminution de l'intensité due à l'application de F_{vJ} pour les raies $7 \leq J \leq 11$ que nous avons utilisées dans les mesures expérimentales, atteint environ 50 %. Il est donc indispensable d'en tenir compte lors du calcul des intensités des raies comme le montrent les courbes de la figure (2-2). Nous avons représenté sur cette figure les variations en fonction du nombre quantique de rotation J de l'intensité des raies sous la forme :

$$\text{Log} \frac{I}{v^4 F_J (J+1)} = f(E_u/k) \text{ qui nous a servi (CH. V, IV) à la}$$

détermination de la température de rotation de HF. Si l'on tient

compte des valeurs calculées par MEREDITH et KENT /28/ du facteur F_{vJ} on obtient la courbe a qui est une droite dont la pente $-1/T'$ permet de déterminer la température T' . Les calculs effectués en négligeant ce facteur donnent la courbe b qui diffère notablement d'une droite ; il n'aurait donc pas été possible alors d'employer la méthode que nous avons utilisée pour déterminer la température de rotation de HF (CH. V, IV).

b) Application à OH.

Le calcul de F_{vJ} relatif à OH a été d'abord effectué par LEARNER /29/ qui a pris en considération la fonction d'onde radiale (2-19) et a choisi pour le moment dipolaire une expression en accord avec les valeurs des intensités observées pour les 9 bandes les plus intenses du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ soit :

$$M(r) = e^{-2,5 r} \quad (2-22)$$

Les valeurs de F_{vJ} obtenues par LEARNER pour la branche R_2 de la bande 0-0 du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ sont portées sur le graphique de la figure (2-3). Ces résultats ont été confirmés pour la bande 0-0 par les calculs plus récents de CHAKRABORTY, PAN et CHANG /30/.

En vue de déterminer la température de la flamme H_2-F_2 par la méthode d'isointensité appliquée à la branche R_2 ci-dessus, nous avons calculé les intensités des raies d'après la relation (2-11) en utilisant le facteur F_{vJ} de LEARNER et les valeurs de v , S_J et E_u données par DIEKE et CROSS-WHITE /31/. Des intensités obtenues nous avons déduit les abaques de la figure (2-4) qui donnent la température de rotation

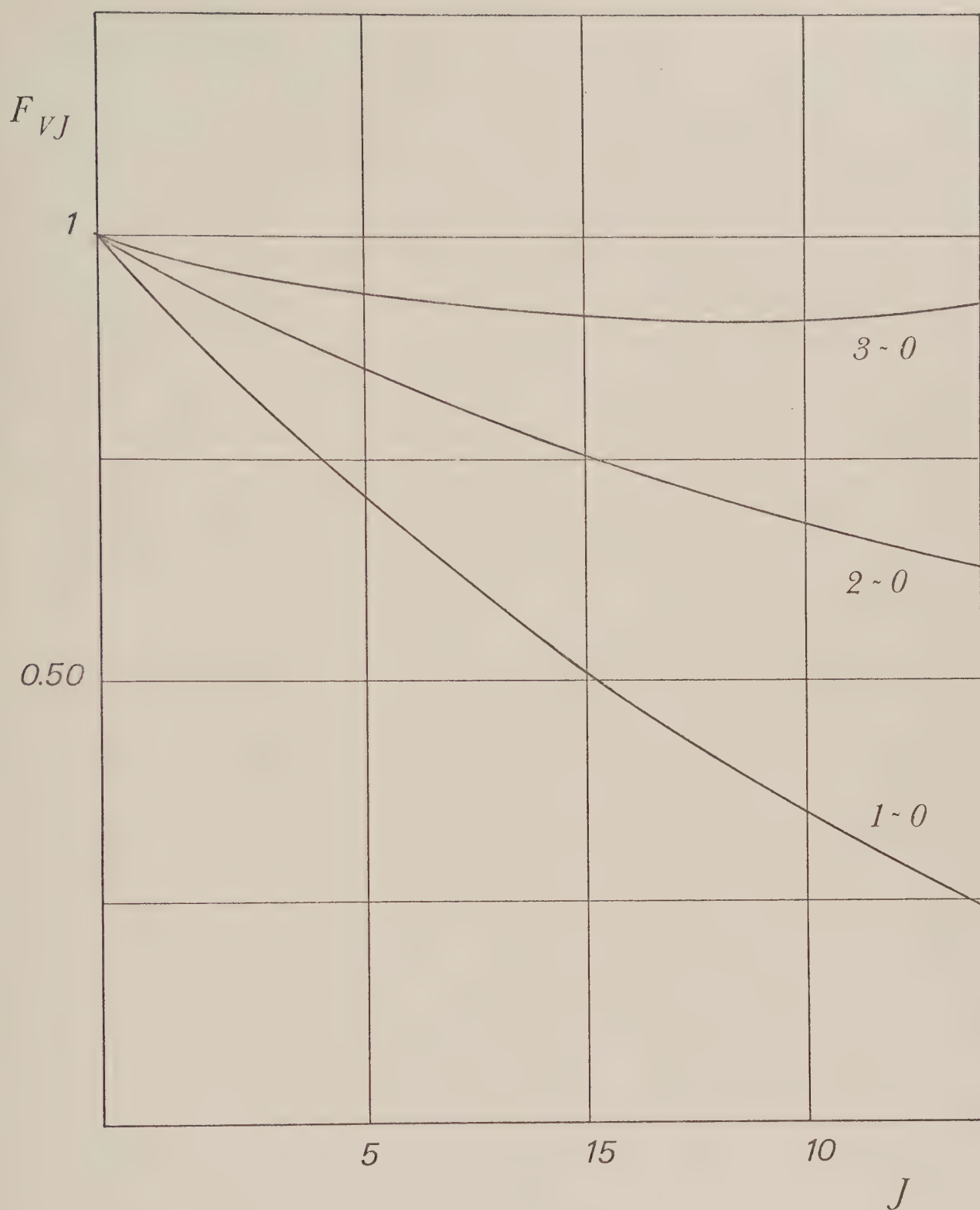


Figure 2-1 : F_{vJ} relatif au système de vibration-rotation de HF.
d'après Meredith et Kent /28/.

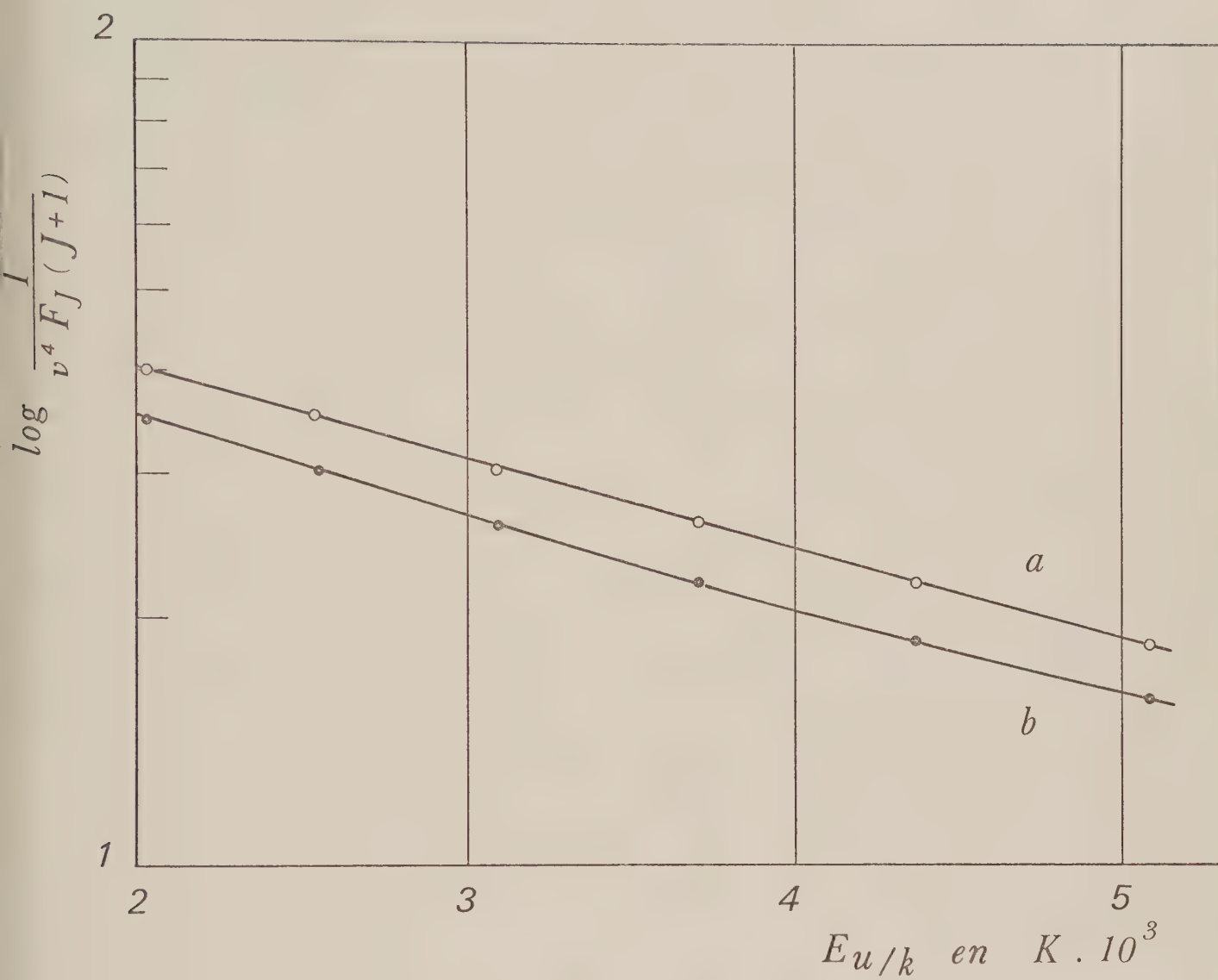


Figure 2-2 : Tracé relatif à l'altitude 5 mm pour $T_0 = 4000$ K dans une flamme $H_2 - F_2$:

- a) avec interaction vibration-rotation,
- b) sans interaction vibration-rotation.

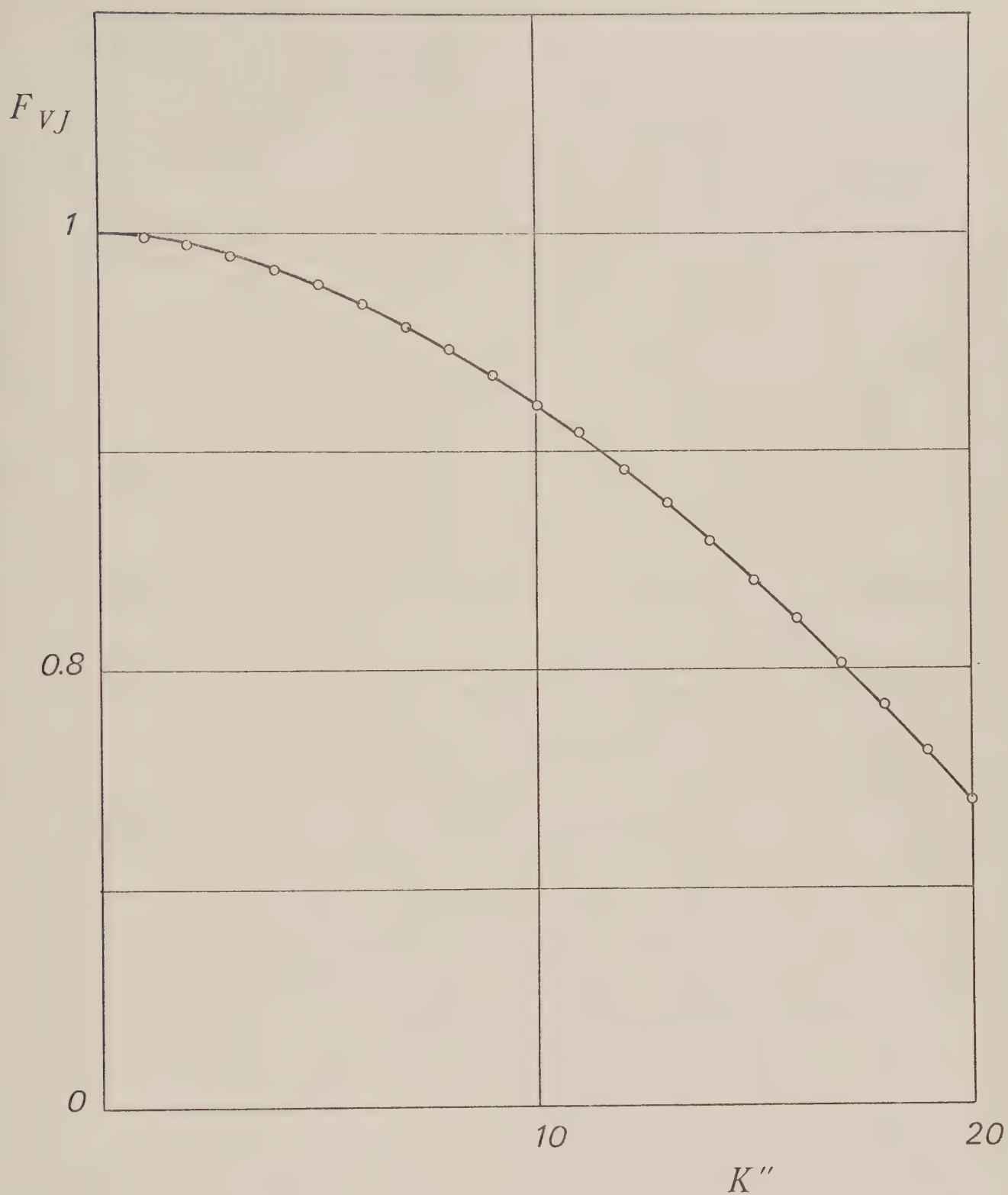


Figure 2-3 : F_{vJ} relatif à la branche $R_2(0-0)$ du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH d'après Learner /29/.

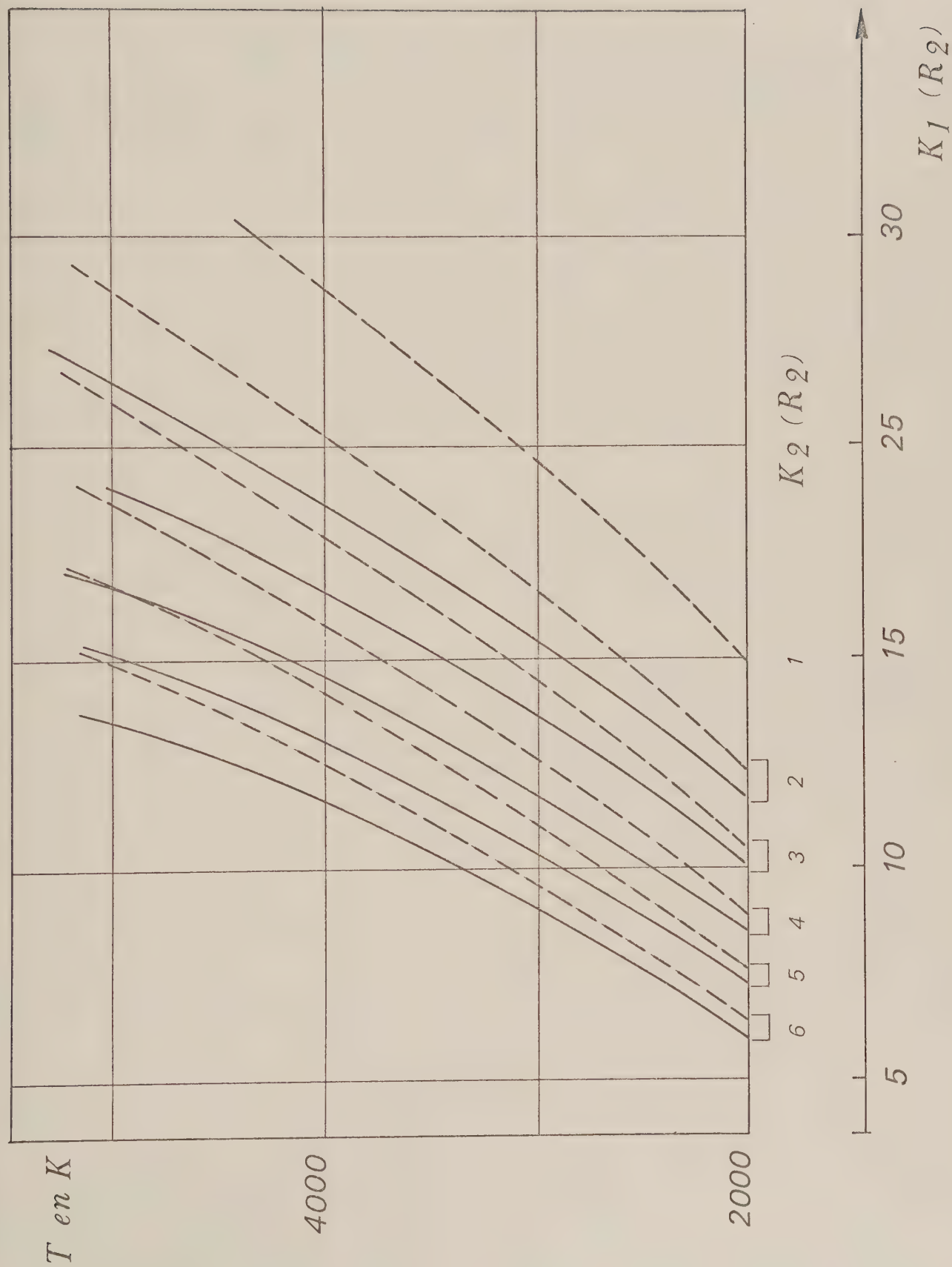


Figure 2-4 : Abaques relatifs à la branche $R_2 (0-0)$ du système $2\Sigma - 2\Pi$ de OH.

lorsque deux raies de nombres quantiques $K_1(R_2)$ et $K_2(R_2)$ ont même intensité.

Nous avons tracé en traits pointillés sur la même figure les abaques que l'on obtiendrait en négligeant le terme F_{vJ} (relation 2-12) dans le calcul de l'intensité.

Nous en avons alors déduit la courbe de la figure (2-5) qui représente la variation en fonction de la température de l'écart ΔT entre les valeurs de la température que l'on obtient en utilisant chacun des deux réseaux d'abaques ci-dessus, lors de l'application de la méthode d'isointensité à la raie $K_1 = 3$ (la deuxième raie du couple choisi dépendant évidemment de la température).

L'importance des écarts observés traduit l'influence du couplage entre les mouvements de vibration et de rotation ; on constate, en particulier, que cet écart croît avec la température.

En conclusion, nous avons utilisé les facteurs de correction d'interaction vibration-rotation F_{vJ} calculés par MEREDITH et KENT /28/ lors de l'étude des bandes 1-0 et 2-0 de HF et ceux de LEARNER /29/ pour l'étude de la branche R_2 de la bande 0-0 du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH.

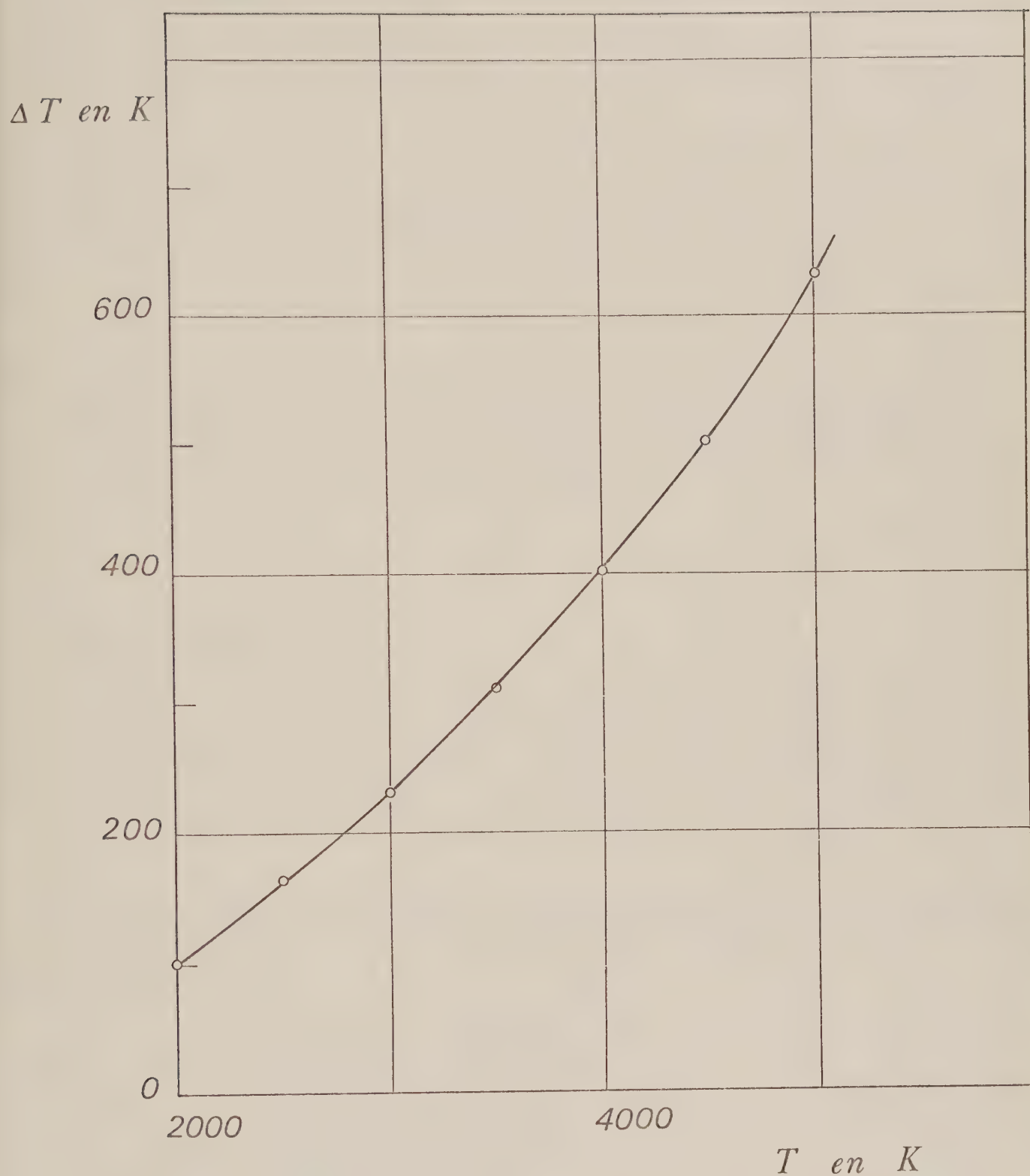


Figure 2-5 : Variation pour la bande R_2 (0-0) du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH de l'écart de température dû à l'interaction vibration-rotation calculée par Learner /29/.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DES FLAMMES DE DIFFUSION FLUOR-HYDROGENE : - FLAMME A SYMETRIE CYLINDRIQUE - FLAMME PLATE.

INTRODUCTION.

Dans le but de comparer la température réelle de la flamme fluor-hydrogène à la valeur maximale calculée au chapitre I, nous avons cherché à appliquer à la flamme étudiée les méthodes spectroscopiques de détermination des températures de rotation.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE REALISATION DE LA FLAMME $H_2 - F_2$.

1°- Technologie de l'installation.

Bien que la flamme $H_2 - F_2$ présente de nombreux avantages sur le plan expérimental (température élevée, faible niveau d'émission dans le visible et dans l'U.V., etc...), les études entreprises à son sujet sont toujours restées très limitées à cause des difficultés techniques que soulève sa réalisation.

En particulier :

a) Le très grand pouvoir oxydant du fluor rend sa technologie très délicate. Tout contact avec des matières organiques doit être soigneusement évité, seul le téflon est acceptable pour des pressions restant inférieures à 5 atm. C'est pourquoi les vannes, débitmètre et manomètre disposés sur la canalisation de fluor sont entièrement déshuilés et dégraissés, ce qui rend leur entretien malaisé.

Parmi les métaux, le nickel et le cuivre que l'on rend passifs par dépôt d'un film protecteur de fluorure, sont les mieux adaptés ; nous avons également utilisé assez souvent l'acier inox à la température ambiante.

b) La très grande vitesse de la réaction $H_2 - F_2$ /32/ jointe à la diffusion très rapide de l'hydrogène imposent des débits de gaz très élevés, si l'on veut que la zone de température maximale ne se trouve pas au contact de la buse du brûleur, afin d'en éviter la détérioration trop rapide. Il a donc fallu trouver des solutions de compromis puisque les difficultés de stockage du fluor ne permettent pas de disposer de quantités très importantes de cet élément.

c) La toxicité et le pouvoir corrosif du fluor et de l'acide fluorhydrique produit par la réaction, nécessitent l'emploi de masques à gaz et de vêtements protecteurs pour toutes les manipulations. Nous avons également dû prévoir une protection de l'optique des instruments pour éviter leur attaque par l'acide fluorhydrique principalement, en réalisant une ventilation très puissante du laboratoire.

2°- Les circuits gazeux.

Ils sont schématisés sur la figure (3-1); on distingue essentiellement :

a) Les circuits d'arrivée d'hydrogène et de fluor.

Nous avons utilisé de l'hydrogène U de la Société "L'Air Liquide", de pureté 99,995 % et du fluor livré par la Société Ugine-Kuhlmann, en bouteilles, sous une pression de 6 Kg/cm^2 dont la teneur en impuretés, constituées principalement d'oxygène, est de l'ordre de 1 %. Les bouteilles contenant les réserves de chacun de ces deux gaz sont placées à l'extérieur du bâtiment dans deux enceintes isolées. Par mesure de sécurité nous avons disposé sur chacun des circuits d'arrivée à leur entrée dans le laboratoire, une vanne d'arrêt permettant, le cas échéant, d'isoler les canalisations. Nous avons ensuite disposé :

- un manomètre, une vanne d'arrêt, une vanne de réglage et un débitmètre thermique sur la canalisation de fluor,

- une vanne de réglage et un débitmètre à dépression sur la canalisation d'hydrogène.

Ces canalisations sont construites en cuivre, l'étanchéité des raccords étant assurée par des joints de téflon ou decuivre recuit. Nous avons fait subir un traitement préalable à la canalisation de fluor par un lavage à l'acide sulfurique dilué, ce qui la rendait inattaquable par le fluor.

b) Les circuits d'azote.

Ils ont pour fonction, soit de permettre la réalisation d'une gaine d'azote autour de la flamme, comme le montre sur la figure (3-2) le détail du brûleur, soit de purger les canalisations de fluor

et d'hydrogène, lors de l'arrêt des manipulations.

c) Le circuit de gaz ammoniac.

Ce dernier gaz sert à neutraliser l'acide fluorhydrique produit par la combustion ; à cette fin, l'ammoniac est mélangé aux gaz brûlés avant leur évacuation à l'extérieur.

3° - Le brûleur.

Ses divers éléments sont représentés sur la figure (3-2). Il est destiné à réaliser une flamme de diffusion ayant une symétrie de révolution autour de son axe vertical. A cet effet, la buse se présente sous la forme de trois tubes coaxiaux :

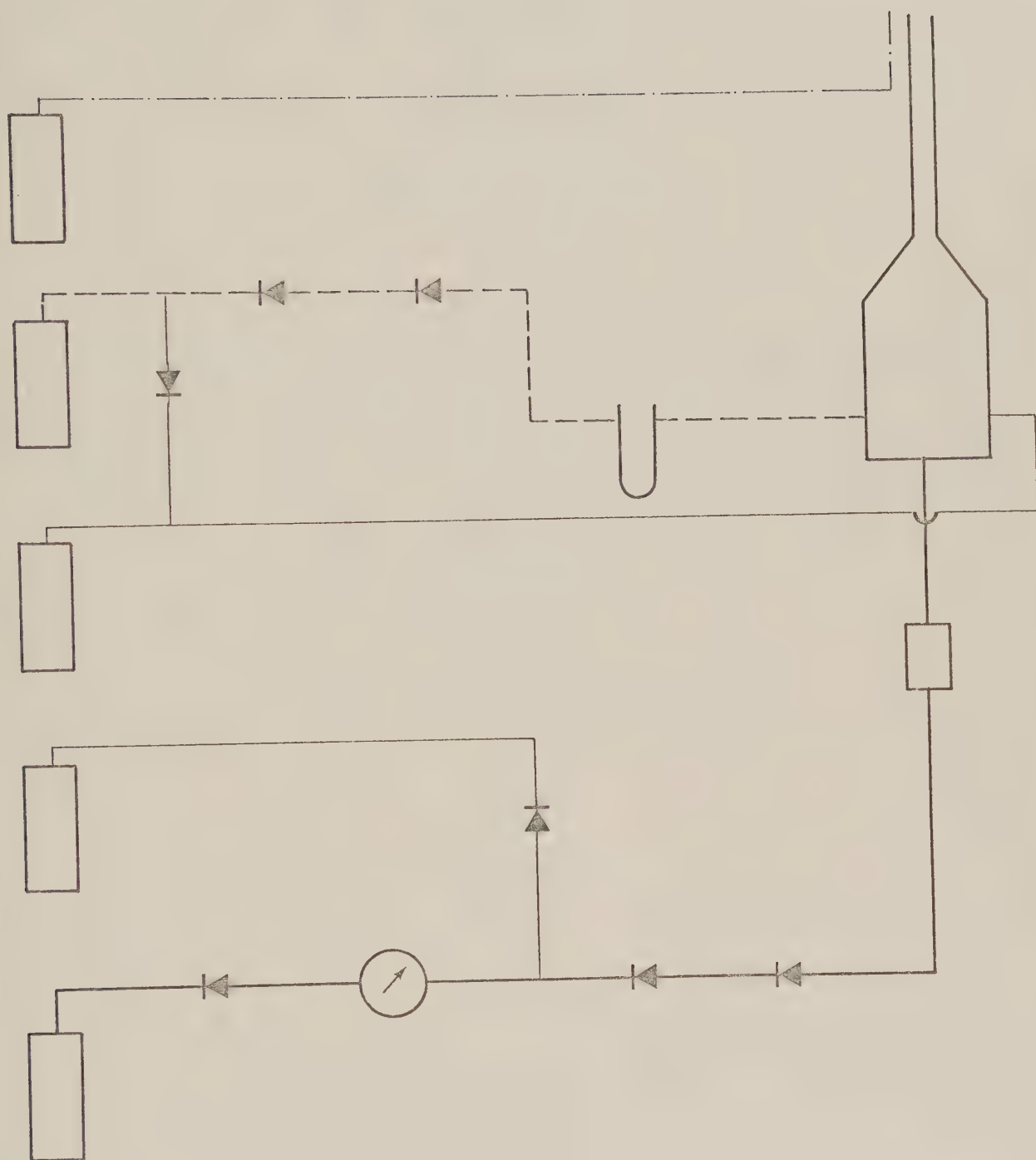
- le tube intérieur ($\varnothing$ 0,2 - 0,4 mm) servant à l'arrivée du fluor est en nickel, son centrage est assuré par trois vis situées au-dessous du brûleur,

- le second tube ($\varnothing$ 0,7 - 5 mm) par lequel pénètre l'hydrogène, est en acier inoxydable,

- le tube extérieur ($\varnothing$ 8 - 10 mm) en acier est relié à la canalisation d'azote. La gaine d'azote qui entoure la flamme a pour effet de l'isoler de l'air ambiant, de façon à éviter la formation de radicaux OH à basse température, ce qui présenterait l'inconvénient de gêner par auto-absorption l'étude du spectre de OH émis dans la flamme.

4° - Mode opératoire.

Nous avons toujours utilisé des débits égaux de fluor et d'hydrogène. A la suite d'essais préliminaires, nous avons choisi des débits de 30 l/h, ce qui correspond à une vitesse de sortie du fluor de 300 m/s.



— Fluor
 --- Hydrogène
 — Azote
 --- Gaz ammoniac

Figure 3-1 : Schéma des circuits gazeux.

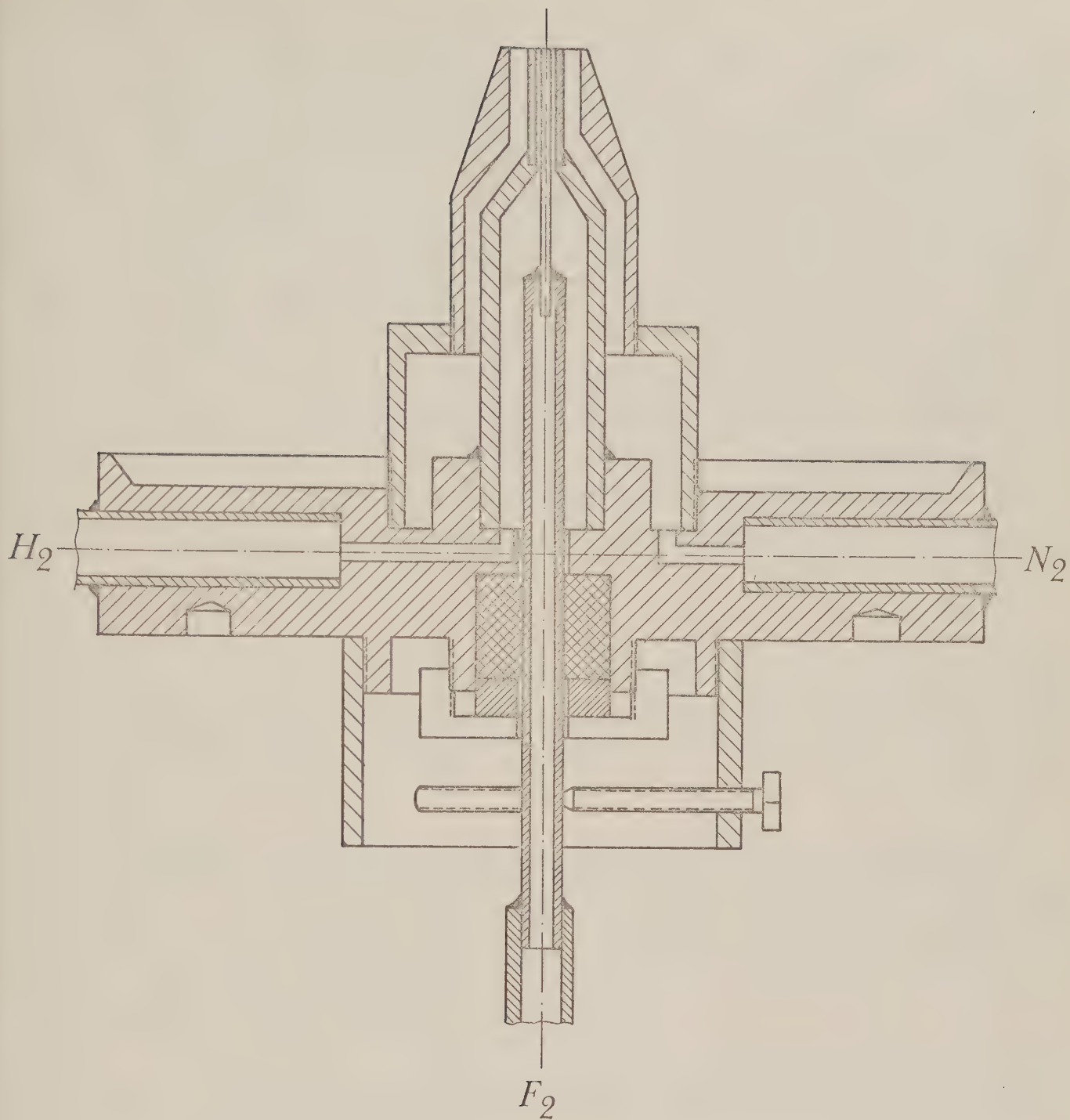


Figure 3-2 : Description du brûleur à symétrie cylindrique.

Dans ces conditions, la réserve de fluor contenue dans une bouteille assurait une durée maximale de manipulation de huit heures. Cependant l'extrémité du tube intérieur du brûleur devenait incandescente après une heure de fonctionnement environ. C'est pourquoi dans toutes nos mesures, nous avons dû étudier d'abord la partie inférieure de la flamme, l'émission propre du tube intérieur rendant rapidement impossible toute observation au niveau de la buse. Nous n'avons pas pu éviter cet inconvénient en utilisant un courant intermédiaire d'un gaz inerte (hélium par exemple) comme l'avaient fait ARMSTRONG et JESSUP ^{/33/} ou MANN ^{/34/}, ceci à cause du faible diamètre du brûleur et surtout parce que l'introduction de ce gaz dans la flamme aurait conduit par absorption d'énergie thermique à une diminution de la température.

Afin de disposer d'un brûleur en bon état au début de chaque manipulation, il nous fallait avant chaque nouvel essai, changer le tube intérieur d'arrivée du fluor.

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE SOMMAIRE DE LA FLAMME.

La flamme ainsi obtenue présente une zone lumineuse bleutée de faible intensité. Sa hauteur est environ 10 mm et sa stabilité observée visuellement est excellente.

Une première étude spectroscopique nous a permis de déceler dans son rayonnement :

- le système de vibration-rotation de HF dans le domaine spectral : $0,5 - 2,5 \mu$,
- le système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH dans le proche ultra-violet.

En ce qui concerne le spectre de vibration-rotation de la

molécule HF, nous avons observé :

- la bande 1-0 ($\nu_0 = 3.961,60 \text{ cm}^{-1}$) en utilisant comme récepteur une cellule au sulfure de plomb,

- la bande 3-0 ($\nu_0 = 11.372,92 \text{ cm}^{-1}$) à l'aide de plaques Kodak N,

- les bandes 5-0 ($\nu_0 = 18.131,10 \text{ cm}^{-1}$) et 6-1 ($\nu_0 = 17.312,42 \text{ cm}^{-1}$) par enregistrement sur plaques Guillemot Panchro 66 avec des durées d'exposition de l'ordre d'une trentaine d'heures.

En fait, compte tenu des moyens de détection propres à chaque domaine spectral, seule la bande 3-0 présentait une intensité suffisante pour permettre d'effectuer une étude locale de la flamme.

III - MESURE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE OH.

1°- Généralités.

La présence dans le fluor commercial d'une petite quantité d'oxygène (inférieure à 1 %) est responsable de la formation dans la flamme $\text{H}_2 - \text{F}_2$ du radical OH qui se manifeste par l'émission de la transition électronique $^2\Sigma - ^2\Pi$.

Le spectre de OH est habituellement observé dans les flammes hydrocarbonées dont la température dépasse rarement 3000 K. Dans ces conditions, l'écart de température dû à la correction d'interaction vibration-rotation reste inférieur à 230 K (figure 2-6) tandis qu'il atteint 400 K pour une température égale à 4000 K.

Puisque la température de la flamme $H_2 - F_2$ est voisine de cette dernière valeur, on pouvait logiquement espérer faire une critique de la correction de LEARNER plus valable que celle que ZINMAN et BOGDAN ^{/35/} avaient faite en se basant sur des mesures effectuées dans la flamme $H_2 - O_2$ dont la température trop basse ne permet pas de distinguer nettement les écarts dus aux erreurs expérimentales de ceux qu'il faut attribuer à la correction d'interaction.

2° - Dispositif expérimental.

En utilisant le brûleur décrit ci-dessus (figure 3-2) nous avons constaté qu'en l'absence d'une gaine d'azote autour du courant d'hydrogène, il se produit une combustion de l'hydrogène avec l'air ambiant qui se manifeste par un panache au niveau de la buse. Ce panache est totalement éliminé dès qu'on fait circuler l'azote. Craignant que les radicaux OH formés dans ce panache n'abaissent par autoabsorption l'intensité des raies émises au centre de la flamme, nous avons fait des mesures comparatives en opérant avec et sans gaine d'azote. Nous avons constaté ainsi qu'en l'absence d'azote la température mesurée était inférieure de 100 K environ, ce qui était à peine décelable. Dans les mesures définitives, nous avons utilisé un débit d'azote de 600 l/h.

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe Z3 de la Société Jobin-Yvon à fente horizontale dont la dispersion est $5,5 \text{ \AA/mm}$ au voisinage de $3000 \text{ \AA}$. Les émulsions utilisées étaient des films Kodak Spectrum Analysis. Chacune des bouteilles de fluor que nous avons utilisées contenant une quantité différente d'oxygène, les temps d'exposition dépendaient de la bouteille employée ; ils ont varié entre 2 et 15 minutes environ. Chaque cliché représentait l'image d'une tranche horizontale de la flamme de 0,045 mm de hauteur. Nous avons examiné des tranches successives espacées de 0,25 mm en modifiant l'altitude du spectrographe à l'aide des trois vis de son

support. La mesure point par point de la densité des spectrogrammes a été réalisée avec un microphotomètre Chalonge en utilisant un grandissement tel que la hauteur totale de la fente d'entrée de cet instrument correspondait à une largeur de flamme de 0,10 mm.

3°- Résultats obtenus.

Nous avons appliqué la méthode d'isointensité décrite par GAYDON et WOLFHARD ^{/4/} aux raies de la branche R_2 de la bande 0-0 ($\lambda_0 = 3.064 \text{ \AA}$) du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH. Si nous avons choisi cette bande, c'est qu'elle était la seule pour laquelle il apparaissait sur les clichés un assez grand nombre de raies bien séparées. Pour les autres branches, la superposition des composantes de rotation interdisait toute mesure, comme on peut le constater sur le spectrogramme de la figure (3-3).

Nous avons déterminé la température de rotation de OH à partir des intensités expérimentales en utilisant les abaques calculés précédemment (figure 2-5). Les moyennes des résultats ainsi obtenues en chacune des positions de mesure sont rassemblées dans le tableau 3-1. L'incertitude absolue sur la température peut être évaluée à $\pm 200 \text{ K}$. Nous avons ainsi pu tracer les courbes isothermes de la figure (3-4) où nous avons porté en petits caractères les températures que l'on obtient sans tenir compte de l'interaction vibration-rotation.

4°- Conclusions.

La température maximale ainsi obtenue est $5000 \pm 200 \text{ K}$. En négligeant la correction d'interaction vibration-rotation de

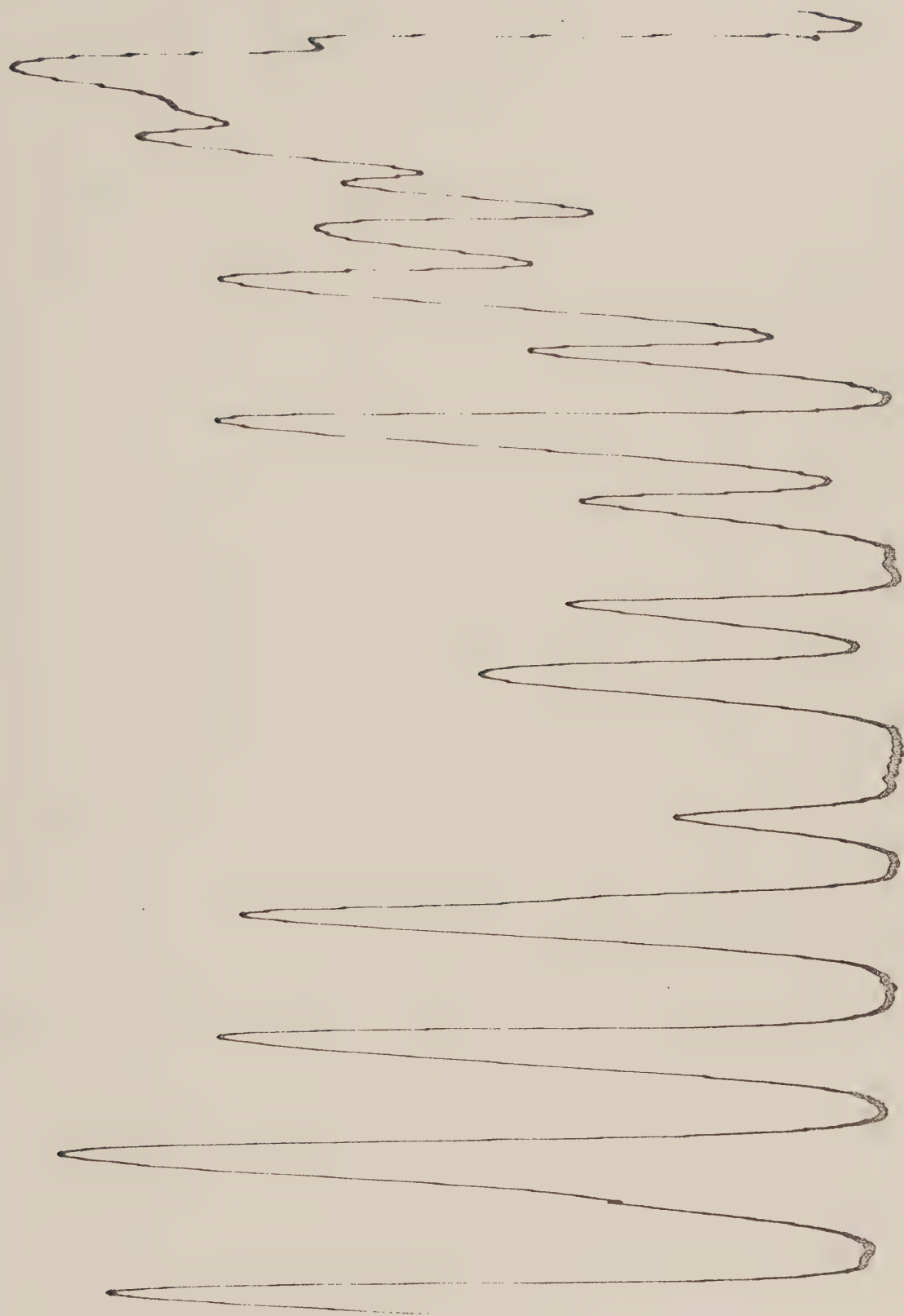


Figure 3-3 : Enregistrement microphotométrique de la bande (0-0) du système $2\Sigma - 2\Pi$ de OH.

Posit. horiz. en mm Posit. vert. en mm					
	0,25	0,125	0	0,125	0,25
0		5190	5090	5000	
0,25	4540	4700	5010	4730	4760
0,50	4580	4660	4780	4630	4490
0,75	4500	4620	4560	4570	4450
1,00	4270	4460	4410	4420	4160
1,25	4230	4280	4190	4200	4170
1,50	4000	4300	4060	4090	4020

Tableau 3-1

LEARNER on trouve 4350 ± 150 K. Dans les deux cas, la valeur obtenue est nettement plus élevée que la température calculée. Cette dernière devant être considérée comme une limite supérieure puisqu'elle a été étudiée en négligeant les pertes thermiques et les pertes par rayonnement, il faut en conclure que l'émission du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH n'a pas une origine exclusivement thermique. La molécule OH doit être au moins en partie formée à l'état excité $^2\Sigma$, l'émission intervenant avant que l'équilibre thermique puisse être réalisé.

IV - ETUDE DE LA BANDE 3-0 DU SYSTEME DE VIBRATION - ROTATION DE HF.

1° - Méthodes de mesures utilisées.

A la suite de l'étude préliminaire (CH. III, II), nous avons essayé de déterminer la température de rotation de HF en comparant les intensités des raies de la branche R de la bande 3-0 du système de vibration-rotation. Nous avons mesuré ces intensités par deux procédés distincts.

a) Enregistrement photographique.

On détermine alors la densité optique du cliché en effectuant des relevés densitométriques. On sait que la mesure des intensités nécessite l'étalonnage de la plaque, qui est une opération délicate. On s'en est affranchi en utilisant la méthode d'isointensité qui consiste à trouver deux raies d'égale intensité, c'est-à-dire de même densité optique sur le spectrogramme.

b) Photométrie photoélectrique.

Les intensités des raies de la bande 3-0 étaient suffisantes pour pouvoir être mesurées au moyen d'un photomultiplicateur.

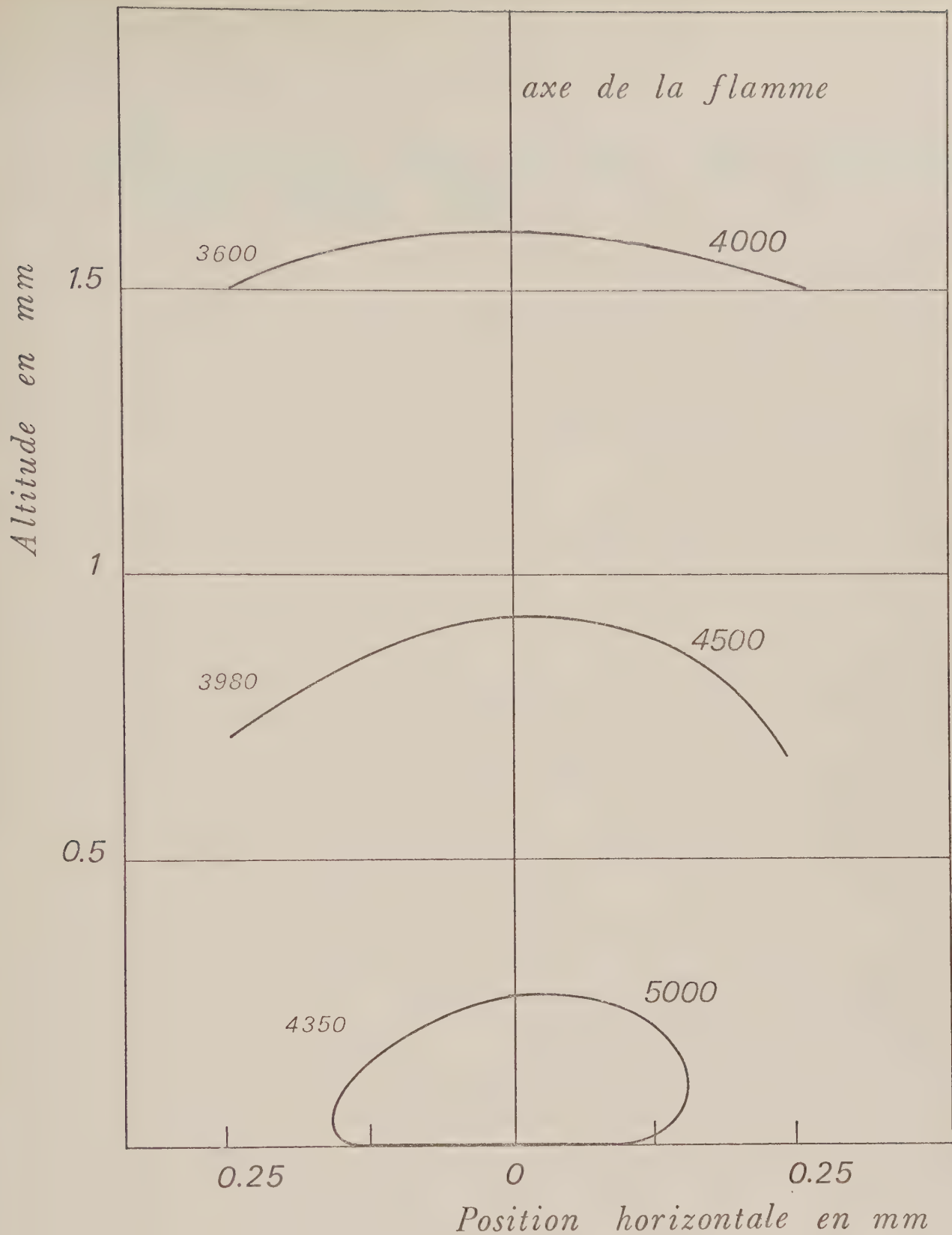


Figure 3-4 : Isothermes de la flamme cylindrique $\text{H}_2\text{-F}_2$
déterminées à l'aide du système ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH :
- caractères gras : résultats obtenus en tenant
compte de l'interaction vibration-rotation,
- caractères maigres : résultats obtenus en
négligeant l'interaction vibration-rotation.

De l'enregistrement direct des intensités, nous avons déduit la température T en traçant la droite :

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 (J+1)} = f(E_u/k) \quad (3-1)$$

Les relations (2-8) et (2-12) donnent, en effet :

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 (J+1)} = - \frac{E_u}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

Ce dernier procédé permet également de s'assurer que la répartition de BOLTZMANN, sur laquelle est basée l'application des deux méthodes ci-dessus, est bien réalisée.

2°- Etude par spectrophotométrie photographique.

a) Dispositif expérimental.

Nous avons formé l'image de la flamme obtenue avec le brûleur de la figure (3-2) sur la fente d'entrée d'un spectrographe à réseau plan Bausch et Lomb de 300 traits/mm blazé à 2μ , que nous avons utilisé dans le 2e ordre. La dispersion était alors de 36 Å/mm et l'ouverture de l'instrument $f/10$. Les spectres ont été enregistrés sur plaques Kodak N sensibilisées à l'ammoniaque, les durées d'exposition étant comprises entre 5 et 20 minutes. Chaque cliché représentait l'image d'une tranche verticale de la flamme de largeur 0,06 mm. Nous avons déterminé le noircissement à l'aide d'un microphotomètre Chalonge dont la hauteur de la fente d'entrée était choisie pour correspondre à une hauteur de flamme de 0,2 mm. L'un des spectrogrammes ainsi obtenus est représenté sur la figure (3-5).

b) Données nécessaires à l'exploitation des résultats.

Pour appliquer la méthode d'isointensité, nous avons calculé l'intensité sous la forme :

$$I = c \nu^4 (J+1) e^{-E_u/kT} \quad (3-3)$$

où :

$$E_u = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (3-4)$$

en utilisant les constantes B_v , D_v , H_v et ν déterminées par MANN et coll. /34/.

Les intensités des raies ainsi calculées permettent de tracer les abaques de la figure (3-6) qui donnent la température de rotation lorsque l'égalité d'intensité est réalisée pour deux raies $J_1(R)$ et $J_2(R)$ situées de part et d'autre de la raie d'intensité maximale.

c) Résultats obtenus.

Les résultats obtenus en exploitant les spectrogrammes expérimentaux, figure (3-5), au moyen des abaques de la figure (3-6) ont été rassemblés sur la figure (3-7), où nous avons tracé les courbes isothermes correspondantes. On peut constater que la température maximale : 4000 K est atteinte dans une région de la flamme située à 0,25 mm environ au-dessus de la buse du brûleur.

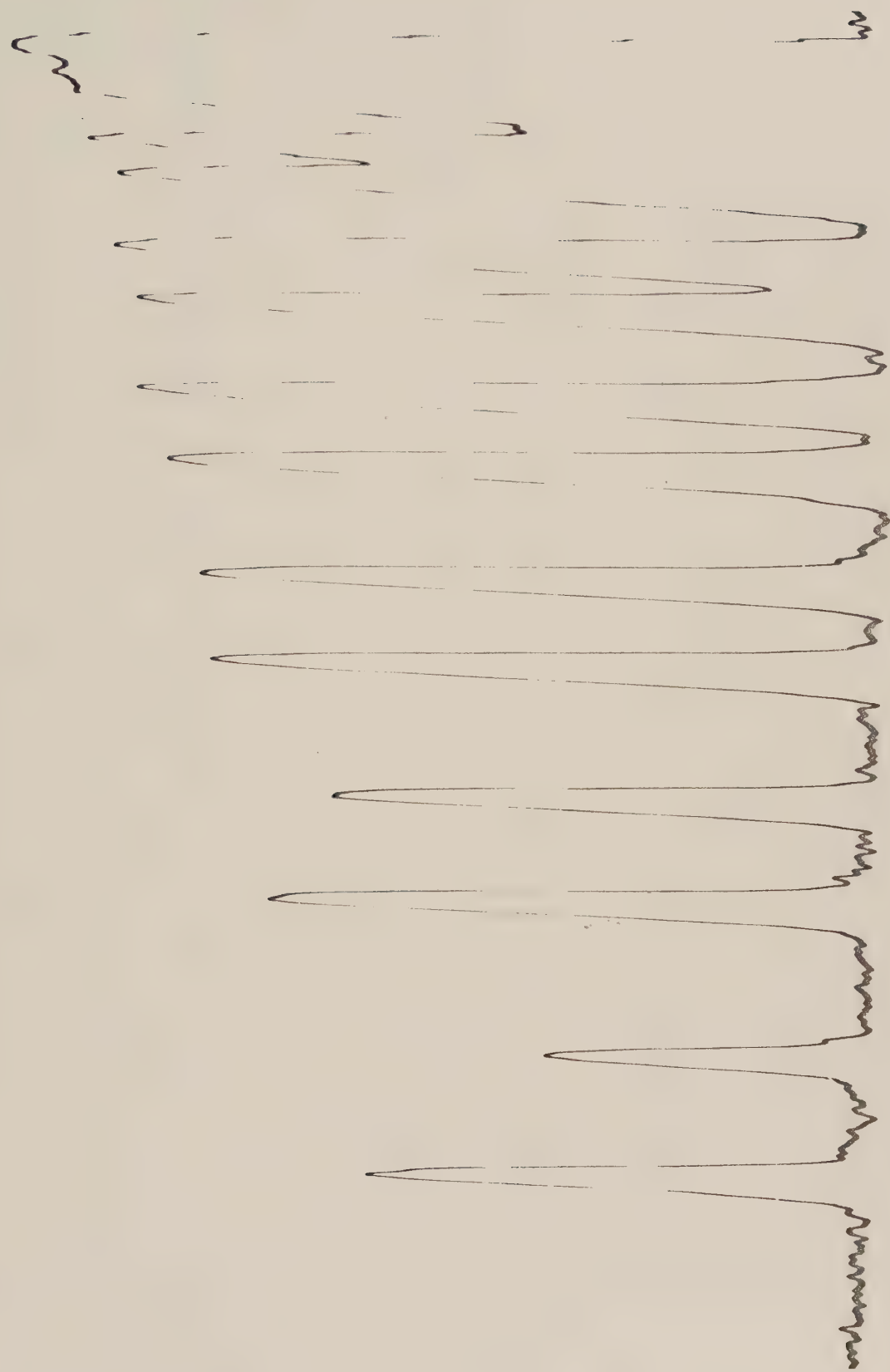


Figure 3-5 : Enregistrement microphotométrique de la branche (3-0) du système de vibration-rotation de HF.

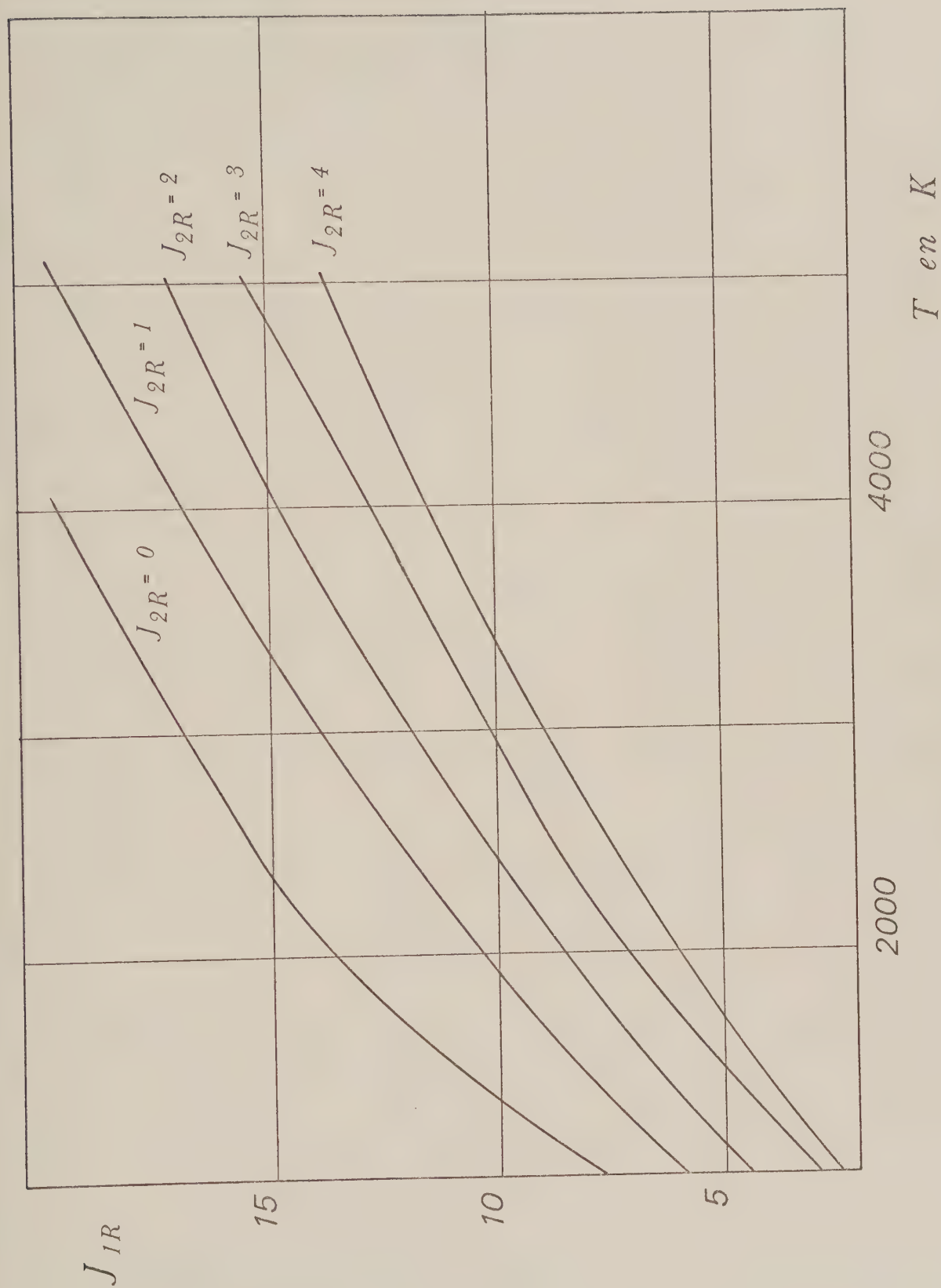


Figure 3-6 : Abaques relatifs à la bande 3-0 de HF.

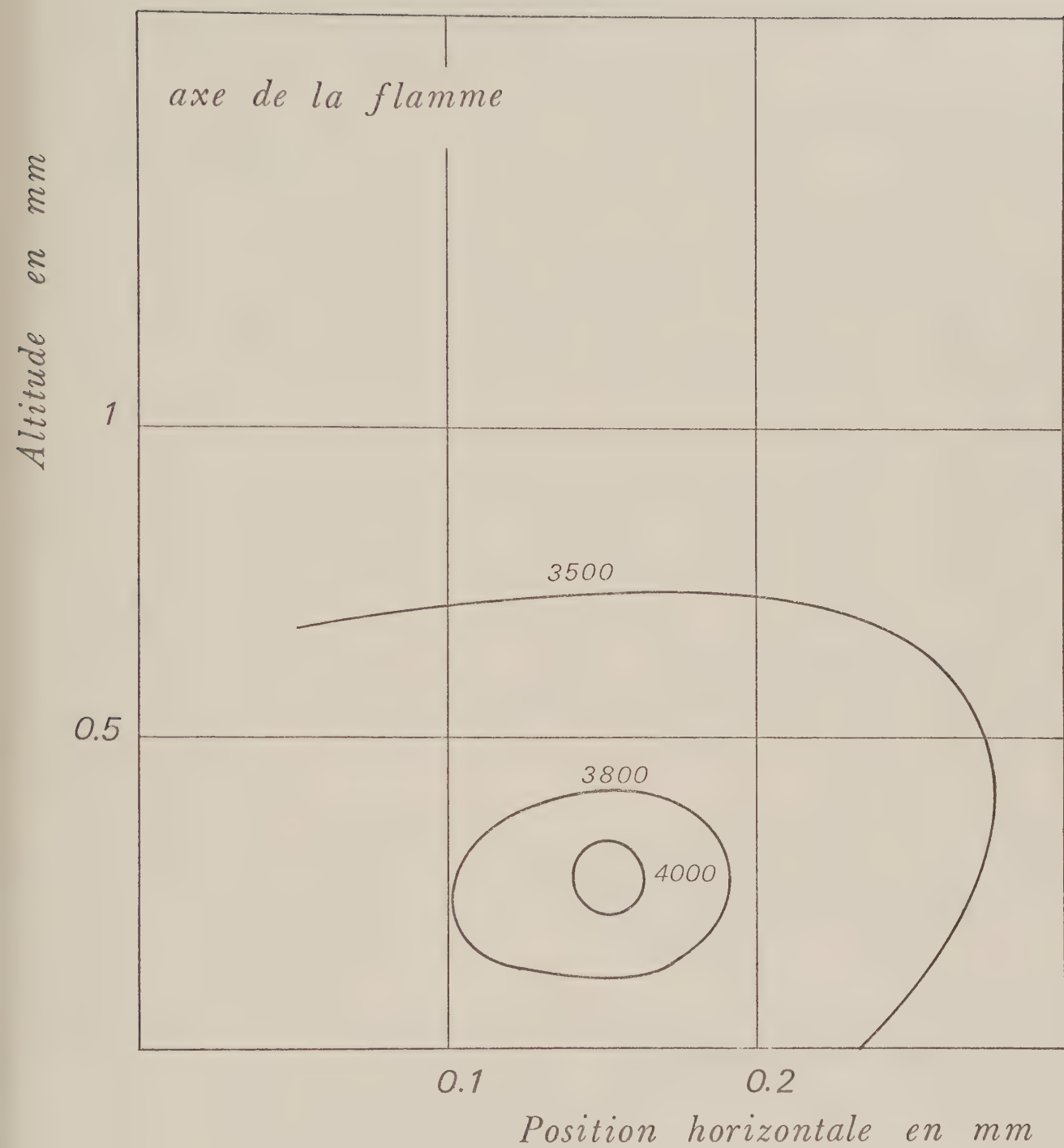


Figure 3-7 : Isothermes de la flamme cylindrique $\text{H}_2\text{-F}_2$ déduites de l'étude photographique de la bande 3-0 du système de vibration-rotation de HF.

3° - Etude par spectrophotométrie photoélectrique.

a) Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé la même installation que dans l'étude précédente, mais avec un récepteur différent.

On avait choisi, dans ce cas, un photomultiplicateur 56 CVP de la Société "La Radiotechnique", à couche de césium sur argent oxydé en raison de son excellente sensibilité dans le proche infrarouge (elle est maximale à $8000 \text{ \AA}$). Le photomultiplicateur était entouré d'un serpentín dans lequel circulait de l'azote gazeux, lui-même refroidi par passage dans un bain d'azote liquide. Par un réglage soigné du débit d'azote on a pu obtenir une température du photomultiplicateur constante à 2° près. Nous avons travaillé à -30°C et nous avons constaté que dans ces conditions le courant d'obscurité du photomultiplicateur est réduit à 10 pA, ses fluctuations ne dépassant pas 2 pA. Il nous a été ainsi possible d'effectuer des mesures sur des raies dont l'intensité se traduit par un signal inférieur à 10 pA.

Bien que la flamme semble très stable, il se produit des fluctuations du flux émis qui ont été intégrées en utilisant un picoampèremètre Lemouzy PA 15 à forte constante de temps (10 s).

Pour réaliser une exploration locale de la flamme analogue à celle de l'étude du paragraphe précédent, nous avons disposé sur la fente d'entrée du spectrographe un cache mobile limitant à 0,2 mm la hauteur utile de la fente, dont la largeur était de 0,06 mm. Le cache se déplaçait verticalement grâce à une vis micrométrique et la lentille focalisatrice pouvait se déplacer horizontalement au moyen d'une seconde vis micrométrique, ce qui permettait de former sur la fente d'entrée l'image de tranches verticales successives de la flamme. Etant donné la faible largeur de la flamme (inférieure à 1 mm),

les conditions de Gauss demeuraient satisfaites. On déterminait l'axe de la flamme par symétrie des résultats obtenus.

La largeur de la fente de sortie étant de 0,1 mm, il était nécessaire lorsqu'on faisait défiler les raies par rotation du réseau, que la durée de passage d'une raie devant cette fente soit au moins égale à la constante de temps de l'enregistreur. Nous avons choisi à cet effet un temps de passage de 15 s, ce qui correspondait à une vitesse de défilement du spectre de $14,4 \text{ Å/mn.}$

b) Résultats obtenus.

Pour chaque enregistrement, nous avons tracé les courbes

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 (J+1)} = f(E_u/k)$$
 dont celle de la figure (3-8) est un exemple. En appliquant la méthode décrite précédemment (CH. III, IV, 1°-b) nous en avons déduit les valeurs de la température de rotation de HF qui nous ont permis de tracer les courbes isothermes de la figure (3-9).

A cause de l'intensité relativement faible des raies, l'incertitude sur la mesure de la température peut être estimée à $\pm 200 \text{ K.}$

4°- Conclusions.

Les résultats précédents conduisent aux conclusions suivantes :

- La répartition de Boltzmann est réalisée entre les niveaux de rotation de l'état fondamental $X^1\Sigma$ de HF comme en témoigne la figure (3-8). Ce résultat justifie l'emploi des deux méthodes utilisées pour la détermination de la température cherchée.

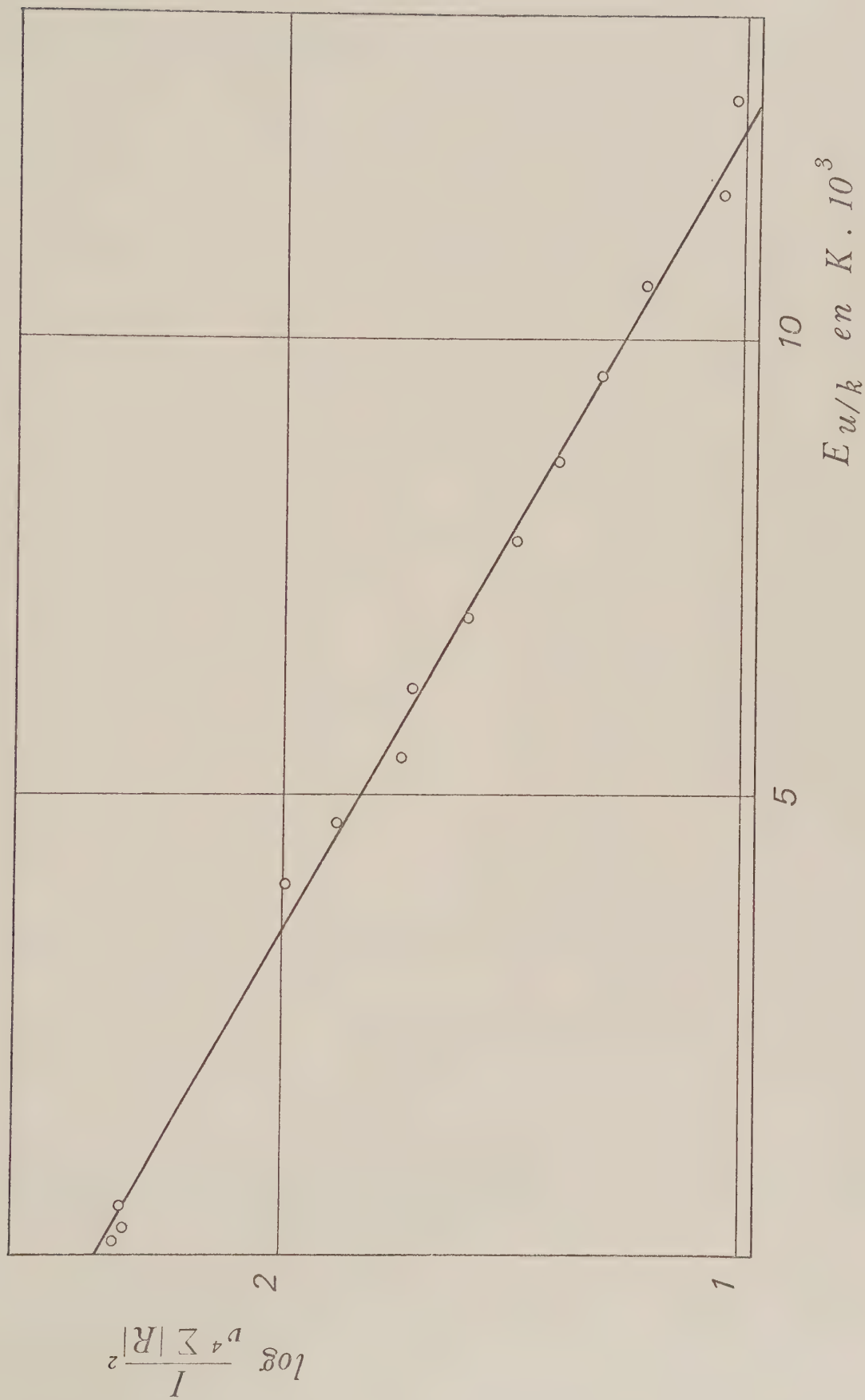


Figure 3-8 : Tracé relatif à l'altitude 1 mm et à 0,1 mm de l'axe de la flamme.

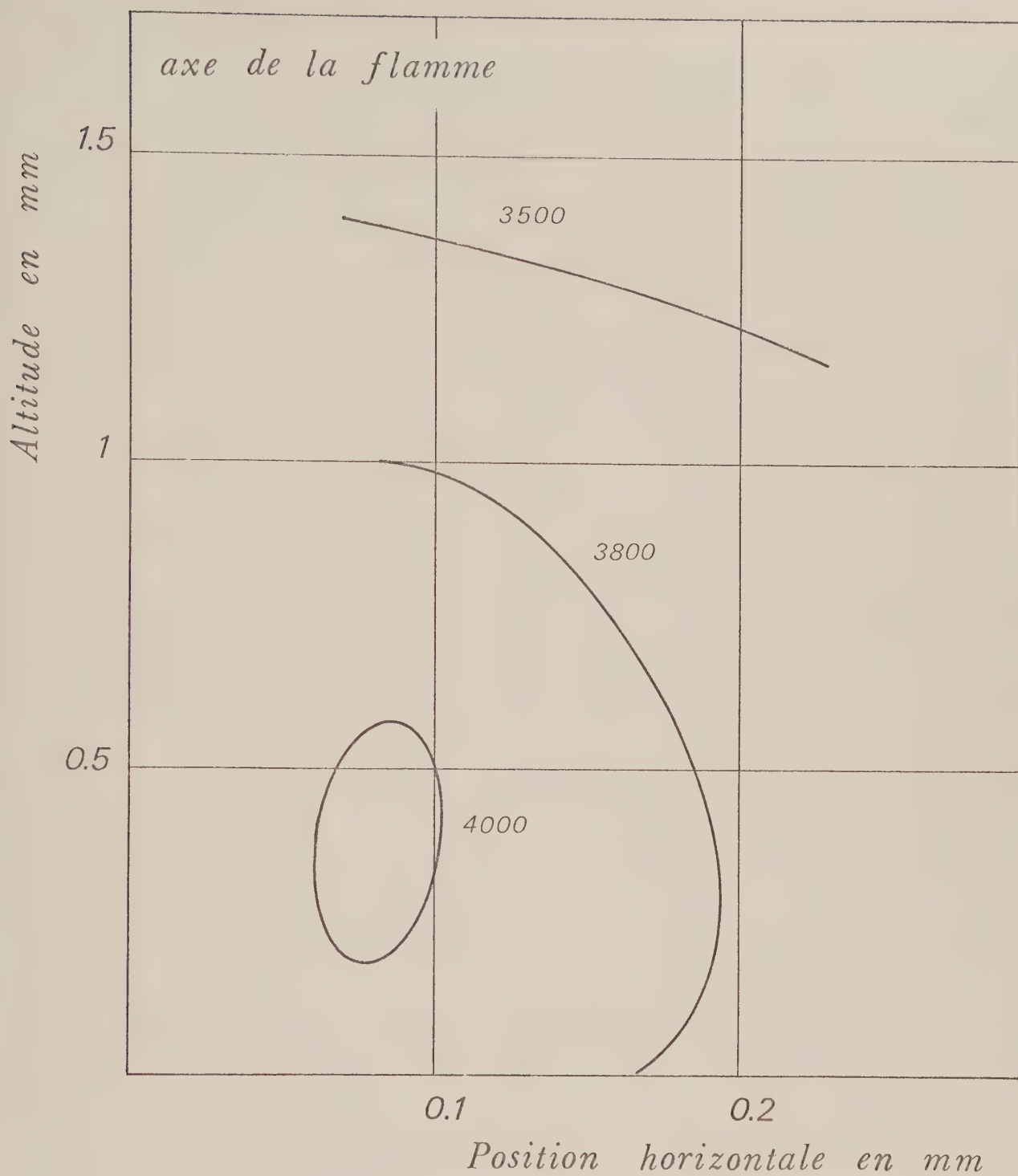


Figure 3-9 : Isothermes de la flamme cylindrique $\text{H}_2\text{-F}_2$ déduites de l'étude photoélectrique de la bande 3-0 du système de vibration-rotation de HF.

- La température maximale de la flamme $H_2 - F_2$ est 4040 ± 200 K (moyenne des résultats obtenus par les deux méthodes ci-dessus); la région de la flamme où règne cette température se trouve située à 0,25 mm environ de la buse du brûleur et à une distance de son axe voisine de 0,1 mm.

- La température de rotation ainsi mesurée est en très bon accord avec celle que fournit l'étude thermodynamique (4004 K).

Cette étude a donc permis de mesurer la température maximale de la flamme $H_2 - F_2$. En ce qui concerne les isothermes tracées, on constate des différences importantes entre les figures (3-7) et (3-9). Il faut attribuer ce phénomène au fait que la géométrie de la flamme n'est pas exactement la même d'une expérience à l'autre, par suite des difficultés de centrage du tube intérieur d'arrivée du fluor.

Il nous a donc paru nécessaire, pour obtenir des données plus précises sur la flamme $H_2 - F_2$ de remplacer le brûleur cylindrique utilisé jusqu'alors par un autre qui permette d'effectuer des expériences réellement reproductibles.

V - CONSTRUCTION D'UN NOUVEAU TYPE DE BRULEUR.

1° - Généralités.

Le brûleur qu'il s'agissait de réaliser devait satisfaire aux conditions suivantes :

- pouvoir reproduire avec différents exemplaires du brûleur des flammes identiques, afin d'obtenir des résultats comparables

- disposer d'une zone de température maximale de plus grande étendue. Nous souhaitons ainsi accroître suffisamment l'énergie

reçue pour pouvoir étudier la bande 1-0 du système de vibration-rotation de HF.

Ces deux conditions ne pouvaient être remplies qu'avec un brûleur présentant des orifices de sortie des gaz de plus grande dimension. La vitesse de sortie devant rester du même ordre à cause des problèmes de corrosion de la buse, il nous fallait donc utiliser des débits de fluor plus élevés, ce qui n'a été possible qu'à partir du moment où le fluor nous a été livré sous une pression de 28 Kg/cm^2 au lieu de 6 Kg/cm^2 .

2°- Description de l'installation.

a) Le brûleur.

Nous avons réalisé plusieurs brûleurs à flamme de diffusion plate et nous avons retenu celui représenté sur la figure (3-10). Les orifices de sortie des gaz ont chacun une section de $0,07 \times 2 \text{ mm}^2$; ils sont creusés dans deux plaques de laiton séparées par un joint de nickel de 0,1 mm d'épaisseur.

b) Modifications des canalisations.

Nous n'avons modifié sur les canalisations d'arrivée du fluor et de l'hydrogène que les deux débitmètres. Le débitmètre thermique placé sur la canalisation de fluor a été disposé en dérivation pour pouvoir mesurer les débits plus élevés et nous avons employé un rotamètre Brooks pour mesurer les débits d'hydrogène.

c) Mode opératoire.

Nous avons pu conserver la buse du brûleur et en particulier le joint de nickel en bon état, pendant une durée de fonctionnement d'environ 10 heures en choisissant des débits de gaz égaux chacun à 150 l/h. Malgré ces précautions, il était nécessaire avant chaque

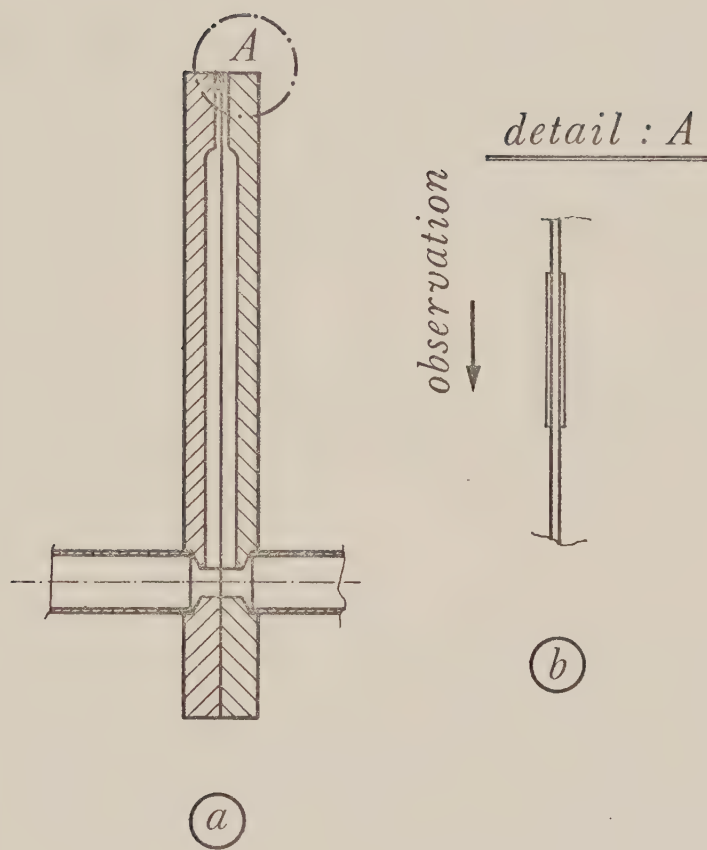


Figure 3-10 : Description du brûleur à flamme de diffusion plate.

expérience d'usiner à nouveau les conduits d'arrivée des gaz ainsi que la buse du brûleur.

Les vitesses des deux gaz, à la sortie de la buse, étaient identiques (soit 298 m/s), ce qui a eu pour conséquence d'améliorer sensiblement la stabilité de la flamme.

VI - ETUDE DES BANDES 1-0 ET 3-0 DE HF.

Grâce au nouveau dispositif ainsi réalisé nous avons pu enregistrer la bande 1-0 du système de vibration-rotation de HF en utilisant comme récepteur une cellule photorésistante au sulfure de plomb.

Nous avons alors cherché à comparer les températures de rotation de HF que pouvait fournir la mesure des intensités des raies des deux bandes 1-0 et 3-0.

1°- Etude de la bande 3-0.

Nous avons déterminé la température de rotation de la bande 3-0. dans la flamme plate par le procédé de photométrie photographique utilisé dans l'étude de la flamme cylindrique (CH. III, IV, 2°-). Les résultats obtenus par la méthode d'isointensité à l'aide des abaques de la figure (3-6) nous ont permis de tracer les courbes isothermes de la figure (3-11).

2°- Etude de la bande 1-0.

A partir des intensités des raies $7 \leq J \leq 11$ de la branche R de la bande 1-0 mesurées avec le dispositif qui sera décrit ultérieurement (CH. V, IV, 2°-), nous avons déterminé la température de rotation correspondante ; la méthode employée était celle qui a été exposée au paragraphe (IV - 1°-) de ce chapitre.

Les courbes isothermes que nous en avons déduites font l'objet de la figure (3-12).

3°- Conclusions.

a) En comparant les courbes des figures (3-11) et (3-12) on constate que les deux séries de résultats ne sont en bon accord qu'au niveau de la buse du brûleur où l'on obtient les températures maximales (environ 3800 K), alors qu'on observe un gradient de température vertical beaucoup plus important en utilisant les mesures effectuées sur la bande 3-0 qu'en se servant des intensités des raies de la bande 1-0.

Nous avons cherché à interpréter théoriquement ces différences en remarquant que les formules (2-11) et (2-12) que nous avons utilisées pour exprimer les intensités, ne tiennent pas compte de l'auto-absorption et sont valables uniquement dans l'hypothèse où la température du gaz émetteur peut être considérée comme uniforme. L'étude approfondie de ces deux phénomènes fait l'objet dans le cas de la flamme $H_2 - F_2$, des chapitres IV et V.

b) Il faut toutefois noter que les mesures qui ont conduit à une valeur correcte de la température maximale de la flamme $H_2 - F_2$ à symétrie cylindrique ne sont sans doute pas notablement affectées par les deux effets mentionnés ci-dessus, et ceci pour les raisons suivantes :

- Etant donné la très faible valeur des forces des raies de la bande 3-0 et le court trajet optique le long duquel émettent les molécules HF, l'auto-absorption ne peut jouer un rôle appréciable ; c'est ce que montreront de façon explicite les calculs des chapitres IV et V.

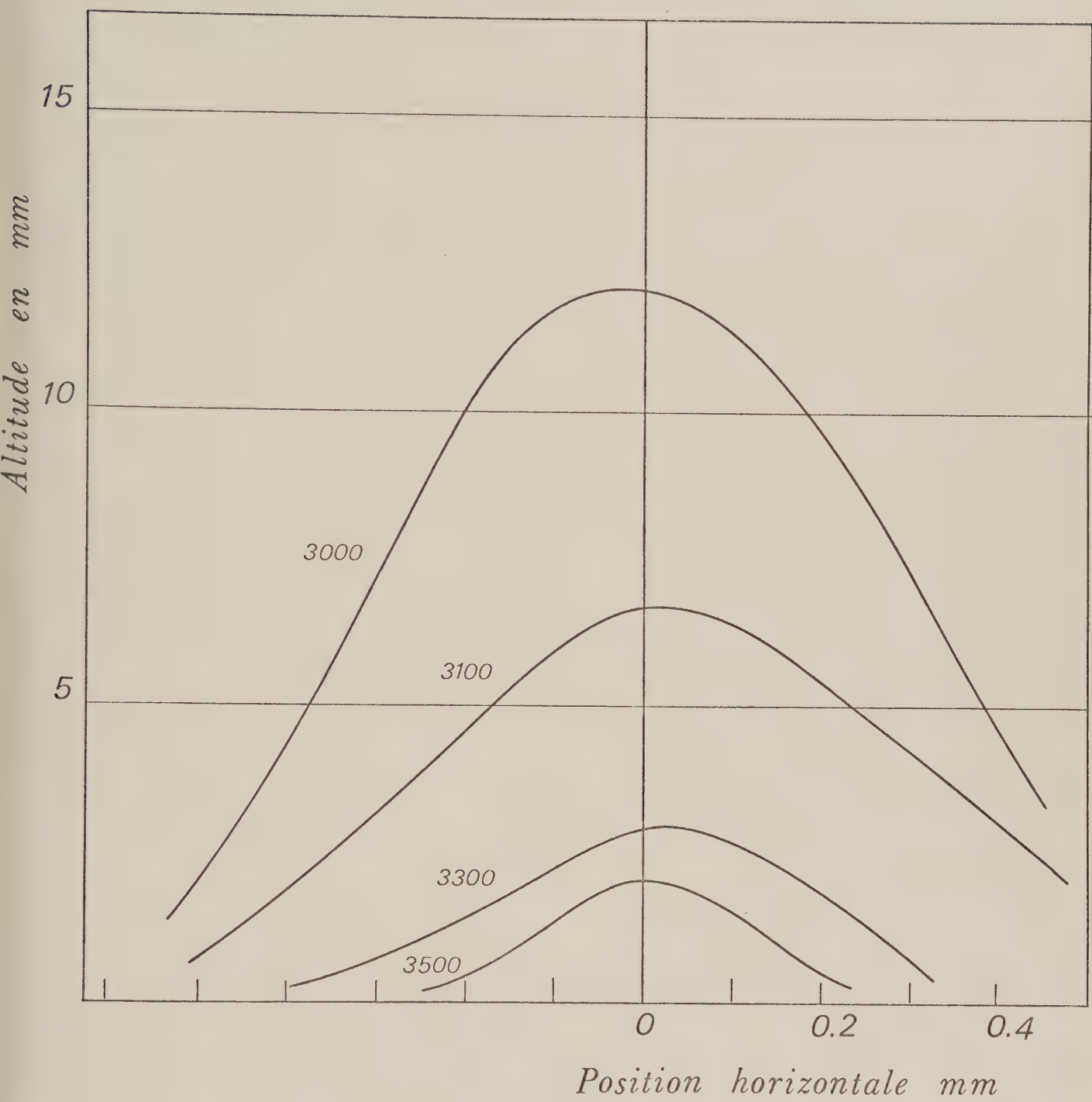


Figure 3-11 : Isothermes de la flamme plate $\text{H}_2\text{-F}_2$ déduites de l'étude de la bande 3-0.

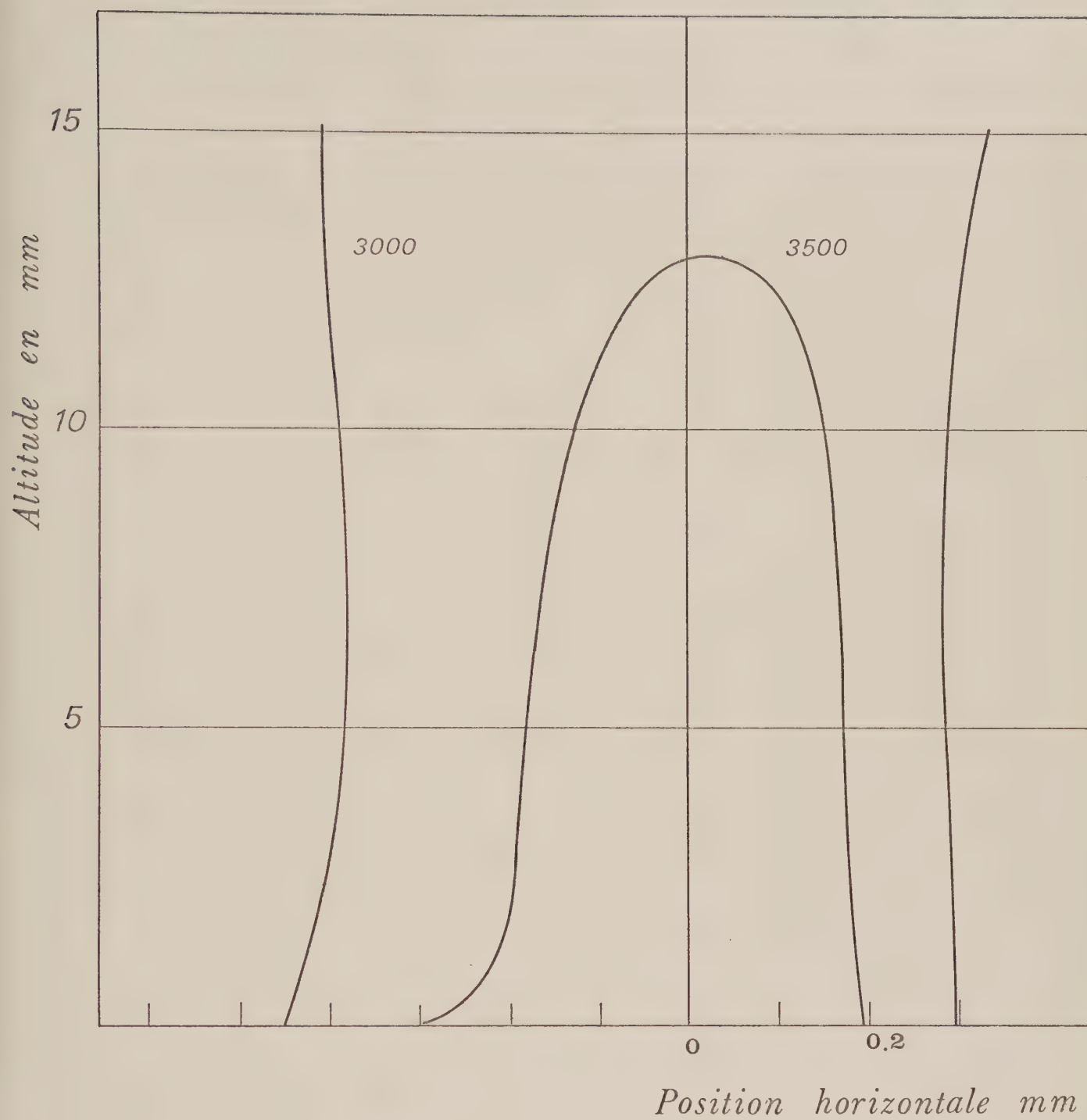


Figure 3-12 : Isothermes de la flamme plate H_2 - F_2 déduites de l'étude de la bande 1-0.

- La zone de température maximale étant située très près de la buse du brûleur, la fraction des molécules HF, qui est refroidie par dilution avec l'air ambiant, ne peut être que très faible ; aussi semble-t-il raisonnable d'admettre que la température de toutes les molécules émettrices est pratiquement la même dans cette région de la flamme.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE L'AUTO-ABSORPTION LE LONG D'UN TRAJET OPTIQUE A L'INTERIEUR D'UNE SOURCE ISOTHERME.

1) ETUDE THEORIQUE GENERALE.

1°- Situation du problème.

On cherche à calculer la luminance énergétique d'un milieu émissif d'épaisseur finie en tenant compte de l'auto-absorption le long du trajet optique.

La variation dL_v de la luminance spectrale énergétique à travers une couche d'épaisseur optique $dX = p \cdot dl$, où :

p : désigne la pression partielle du gaz émetteur et

dl : l'élément de chemin géométrique,

s'écrit :

$$dL_v = P_v dX (L_v^0 - L_v) \quad (4-1)$$

Dans cette expression, P_v désigne le coefficient spectral d'absorption par unité de longueur optique pour la radiation de nombre d'ondes v et L_v^0 la luminance spectrale énergétique du corps noir à la température considérée.

L'intégration de l'équation (4-1) le long d'un trajet optique isotherme, pour lequel P_v et L_v^0 sont des constantes, conduit à la relation :

$$L_v = L_v^0 (1 - e^{-P_v X}) \quad (4-2)$$

si l'on pose $L_v = 0$ pour $X = 0$.

La luminance énergétique totale L pour une raie donnée s'écrit alors :

$$L = \int_{\Delta v} L_v d(v - v_0) \quad (4-3)$$

où v_0 est le nombre d'ondes du centre de la raie et Δv un intervalle spectral comprenant la totalité de la largeur de la raie.

Si l'on considère L_v^0 comme pratiquement égal à $L_{v_0}^0$ pour l'ensemble des radiations constituant la raie, on obtient :

$$L = L_{v_0}^0 \int_{\Delta v} (1 - e^{-P_v X}) dv \quad (4-4)$$

Dans le cas où l'auto-absorption est négligeable : $P_v X$ est très inférieur à l'unité et l'équation (4-4) devient :

$$L = L_{v_0}^0 \int_{\Delta v} P_v X dv = L_{v_0}^0 X \int_{\Delta v} P_v dv \quad (4-5)$$

où $\int_{\Delta v} P_v dv = S$, qui représente la force de la raie considérée est exprimé en $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$. Il n'est pas nécessaire d'explicitier ici la fonction $P_v = f(v)$ et finalement on obtient :

$$L = L_{v_0}^0 SX \quad (4-6)$$

En comparant les relations (4-4) et (4-6) on constate que l'étude de l'intensité d'une raie partiellement auto-absorbée ne fait pas seulement intervenir la force de raie mais qu'elle nécessite, en outre la connaissance de la fonction $P_v = f(v)$, qui dépend de la nature de son élargissement.

Nous nous proposons d'utiliser une méthode dans laquelle l'expression de la luminance sous la forme (4-4) fasse apparaître une distorsion mesurable par rapport à ce que l'on obtiendrait sous la forme (4-6).

A cet effet, nous cherchons à obtenir la relation existant entre L et l'énergie E_u de l'état supérieur de la transition considérée.

2°- Expression de L en fonction de E_u .

Effectuons ce calcul en l'absence d'auto-absorption, c'est-à-dire dans le cas :

$$PX \ll 1 \quad \text{et} \quad L = L_{\nu_o}^o SX.$$

La loi de Planck s'écrit :

$$L_{\nu_o}^o = 2 \pi h c^2 \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \sim \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4-7)$$

et S a pour valeur :

$$S = \frac{1}{8 \pi \nu^2 c} \frac{N_1}{p} A_{u \rightarrow l} \frac{g_u}{g_l} (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (4-8)$$

où les indices u et l sont relatifs respectivement aux niveaux supérieur et inférieur de la transition, A est le coefficient d'émission spontanée d'Einstein et g le poids statistique.

Introduisons la population N_u du niveau supérieur. Dans le cas où l'équilibre thermique est réalisé entre les niveaux l et u, on peut écrire :

$$\frac{N_l}{N_u} = \frac{g_l e^{-(E_l - E_u)/kT}}{g_u} = \frac{g_l}{g_u} e^{h\nu/kT} \quad (4-9)$$

Explicitons le coefficient d'Einstein :

$$A_{u \rightarrow l} = \frac{1}{g_u} \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3h} \sum |R|^2 \quad (4-10)$$

où R est l'élément de matrice du moment dipolaire. Compte tenu de (4-9) et (4-10) la relation (4-8) s'écrit :

$$S = \frac{8 \pi^3}{3 h c p} \nu \frac{N_u}{g_u} \sum |R|^2 e^{\frac{h c \nu}{k T}} (1 - e^{-\frac{h c \nu}{k T}})$$

soit :

$$S \sim \nu \frac{N_u}{g_u} \sum |R|^2 (e^{\frac{h c \nu}{k T}} - 1) \quad (4-11)$$

Nous ferons intervenir dans ce qui suit les intensités des raies qui sont proportionnelles aux luminances; le rapport des intensités de deux raies de nombre d'ondes ν_1 et ν_2 est alors donné par :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{L_1}{L_2} = \frac{L_{\nu_1}^o X S_1}{L_{\nu_2}^o X S_2} = \frac{L_{\nu_1}^o S_1}{L_{\nu_2}^o S_2} \quad (4-12)$$

D'après (4-7) et (4-11), il vient :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1^4 \frac{N_{u_1}}{g_{u_1}} \sum |R_1|^2}{\nu_2^4 \frac{N_{u_2}}{g_{u_2}} \sum |R_2|^2} \quad (4-13)$$

Si l'ensemble des niveaux que nous avons à considérer est en équilibre thermique, ce qui est souvent le cas des divers niveaux

de rotation appartenant à un même niveau de vibration, on peut alors calculer N_u en fonction de la somme des états correspondants Q et de la population N du niveau fondamental :

$$N_u = g_u \frac{N}{Q} e^{-E_u/kT} \quad (4-14)$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{v_1^4 e^{-E_{u1}/kT} \sum |R_1|^2}{v_2^4 e^{-E_{u2}/kT} \sum |R_2|^2} \quad (4-15)$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\text{Log} \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = - \frac{E_u}{kT} \quad (4-16)$$

3° - Conclusions.

Conformément à la relation (4-16), on observe bien que la courbe représentative de la fonction $\text{Log} \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f\left(\frac{E_u}{k}\right)$ est une droite de pente $-1/T$ pour des radicaux qui existent dans les flammes sous des pressions partielles faibles ^{/4/} tels que CN, CO, CH, C₂

PENNER ^{/36/} a étudié les déformations de cette droite provoquées par l'auto-absorption des raies de rotation de la bande (0-0) du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ émis par le radical OH. On observe alors une diminution de l'intensité des composantes de rotation dont la force de raie est grande ; cet effet est d'autant plus marqué que la population du radical OH est plus élevée.

Dans le cas de la flamme $H_2 - F_2$ où la molécule HF est présente sous des pressions partielles voisines de l'unité, on doit donc, à plus forte raison, s'attendre à ce que l'auto-absorption provoque des déformations du même type. Nous nous proposons de les étudier et de les exploiter si possible en vue de la détermination de la température de la flamme.

A cet effet, nous avons calculé les grandeurs figurant dans la relation : $\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k)$ et tracé les courbes corres-

pondantes pour la molécule HF dans les conditions expérimentales de la flamme $H_2 - F_2$ que nous avons réalisée. Nous avons considéré, comme hypothèses de départ pour le calcul, que le trajet optique le long duquel existent des molécules HF a 2 mm de longueur et qu'en chaque point de ce trajet les nombres d'atomes-grammes d'hydrogène et de fluor sont égaux, ce qui correspond à la composition du mélange stoechiométrique relatif à la réaction :



Cette dernière condition ainsi que celle du chemin isotherme ne sont réalisées qu'au centre de la flamme et au niveau de la buse du brûleur ; c'est donc à cette seule zone que peuvent s'appliquer les calculs reproduits ci-après.

II) DETERMINATION DES DONNEES NECESSAIRES AU TRACE

DES COURBES $\text{Log} \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k).$

Les données nécessaires au tracé des courbes pour diverses températures, ont été obtenues de la façon suivante :

1°- Les nombres d'ondes des raies de rotation des bandes du système de vibration-rotation de HF ont été déterminées par MANN et coll. /34/ puis par MEREDITH et KENT /28/. Ce sont les valeurs publiées dans ce dernier rapport que nous avons utilisées.

2°- Valeurs de E_u .

Les constantes de rotation de la molécule HF dans l'état fondamental déterminées par MANN et coll. /34/ nous ont permis de calculer l'énergie E_u d'après la relation :

$$E_u = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (4-17)$$

3°- Détermination de $\sum |R|^2$.

En exprimant $\sum |R|^2$ sous la forme :

$$\sum |R|^2 = \sum_{MM'} \sum_{\tau} \left| \langle vJM | \mu_{\tau}(r \theta \varphi) | v'J'M' \rangle \right|^2 \quad (4-18)$$

la partie angulaire du moment dipolaire est séparable et l'on peut alors réaliser la sommation sur les nombres quantiques magnétiques M et M' ; on obtient alors :

$$\sum |R|^2 = |m| \cdot \left| \langle v_J | M(r) | v'J' \rangle \right|^2 \quad (4-19)$$

$$= |m| F_J \left| \langle v | M | v' \rangle \right|^2 \quad (4-20)$$

L'intégrale $\langle v | M | v' \rangle$ étant constante pour une bande donnée, la relation précédente s'écrit :

$$\sum |R|^2 = C \cdot m \cdot F_J \quad (4-21)$$

Le facteur d'interaction rotation-vibration F_J a été calculé par MEREDITH et KENT ^{/28/} dans le cas de l'oscillateur de PEKERIS. L'application de la formule (4-21) donne alors $\sum |R|^2$ à un facteur constant près.

4°- Détermination de l'intensité I par la méthode des "courbes de croissance".

Pour calculer I à partir de la relation (4-4), il faut au préalable connaître la fonction qui caractérise le profil des raies : $P_v = f(v)$.

a) Rappel sur les profils de raies.

Si l'on considère séparément l'élargissement dû à l'effet Doppler et celui dont les collisions sont responsables, la fonction P_v prend l'une des formes suivantes :

a-1) Raies à profil Doppler.

Dans ce cas, le coefficient spectral d'absorption par unité de longueur optique a pour valeur :

$$P_v = S \left(\frac{mc^2}{2 \pi kT v_o^2} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{- mc^2 (v - v_o^2)}{2 kT v_o^2} \right] \quad (4-22)$$

où S est la force de raie définie par (4-8) et v_o le nombre d'ondes du centre de la raie.

De la relation (4-17) on peut déduire la demi-largeur de raie :

$$\gamma_D = \left(\frac{2 kT \text{Log } 2}{mc^2} \right)^{1/2} v_o \quad (4-23)$$

et la valeur de P_v pour la radiation v_o :

$$P' = P(v_o) = \frac{S}{v_o} \left(\frac{mc^2}{2 \pi kT} \right)^{1/2} = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\text{Log } 2}{\pi}} \quad (4-24)$$

a-2) Raies à profil Lorentz dû aux collisions.

La théorie des collisions conduit à :

$$P_v = \frac{S}{\pi} \cdot \frac{\gamma_c}{(v - v_o)^2 + \gamma_c^2} \quad (4-25)$$

où γ_c représente la demi-largeur de la raie. On ne tient pas compte dans cette expression, de la demi-largeur naturelle

γ_n généralement très inférieure à γ_c .

a-3) Lorsque les effets précédents sont pris tous deux en considération, on obtient le profil de Voigt par une convolution des profils Doppler et Lorentz. On doit alors remplacer dans la relation (4-25) le nombre d'ondes ν_0 par son expression modifiée par suite de l'effet Doppler :

$$\nu_0 \text{ devient donc } \nu' = \nu_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right)$$

où v_x désigne la composante radiale de la vitesse.

En intégrant l'expression obtenue sur toutes les valeurs de ν' , on trouve :

$$P_\nu = \frac{S}{\pi} \left(\frac{mc^2}{2 \pi kT \nu_0^2} \right)^{1/2} \nu_c \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[\frac{-mc^2 (\nu' - \nu_0)^2}{2 kT \nu_0^2} \right]}{\left[(\nu - \nu_0) - (\nu' - \nu_0) \right]^2 + \nu_c^2} d\nu' \quad (4-26)$$

En utilisant les grandeurs ν_D et P' définies en (4-23) et (4-24), on peut poser :

$$a = \frac{\nu_c}{\nu_D} (\text{Log } 2)^{1/2} \quad (4-27)$$

Le coefficient a que l'on introduit ici traduit le caractère mixte de l'élargissement :

$$y = \left(\frac{mc^2}{2 kT} \right)^{1/2} \frac{\nu' - \nu_0}{\nu_0} \quad (4-28)$$

$$\xi = \frac{v - v_o}{\gamma_D} (\text{Log } 2)^{1/2} \quad (4-29)$$

la relation (4-26) prend alors la forme plus simple :

$$P_v = P' \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad (4-30)$$

b) Principe de l'utilisation des "courbes de croissance" pour la détermination graphique de I.

Compte tenu du changement de variables (4-29), la relation (4-4) devient :

$$I = L_{v_o}^o \frac{\gamma_D}{\sqrt{\text{Log } 2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-P(\xi)X}) d\xi \quad (4-31)$$

que l'on utilise sous la forme :

$$\log \frac{I \sqrt{\text{Log } 2}}{2 L_{v_o}^o \gamma_D} = \log \left[\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-P(\xi)X}) d\xi \right] \quad (4-32)$$

On peut calculer $P(\xi)$ en transformant la relation (4-30)

au moyen de développements en série applicables dans des domaines limités de valeurs de a . L'inventaire de ces diverses méthodes a été dressé par PENNER ^{/36/}. Il devient alors possible d'exprimer l'intégrale de la relation (4-31) en fonction du produit $P'X$ pour chaque valeur de a . Les résultats ainsi obtenus ont permis à Van der HELD ^{/37/}, puis à PENNER et KAVANAGH ^{/38/} de tracer les "courbes de croissance" représentatives de la fonction :

$$\log \frac{I \sqrt{\log 2}}{2 L_{\nu_0}^0 \cdot \gamma_D} = f(\log 10,6 P'X) \quad (4-33)$$

et reproduites sur la figure (4-1). Les valeurs numériques correspondantes ont été calculées par JANSSON et KORB ^{/39/}. Le coefficient 10,6 est dû à un choix conventionnel d'unités.

$L_{\nu_0}^0$ étant déduit de la loi de Planck et P' déterminé par la relation (4-24), le calcul préalable des paramètres X , S , γ_D et a , nous a permis d'utiliser les "courbes de croissance" comme méthode graphique pour obtenir les valeurs de I .

b-1) Détermination de X .

L'épaisseur optique X étant égale au produit pl , où l désigne le chemin géométrique, il fallait connaître la pression partielle de la molécule HF . Celle-ci était déterminée en considérant la réaction d'équilibre entre les constituants HF , F et H à différentes températures, à partir d'un mélange stoechiométrique fluor-hydrogène.

Les relations :

$$K = P_{HF} / P_H \cdot P_F \quad (4-34)$$

$$P_{HF} + P_F + P_H = 1 \quad (4-35)$$

$$P_H = P_F \quad (4-36)$$

donnent :

$$P_{HF} = 1 + \frac{2}{K} - \frac{2}{K} \sqrt{1 + K} \quad (4-37)$$

formule à partir de laquelle nous avons calculé les valeurs de P_{HF} qui font l'objet de la courbe de la figure (4-2).

b-2) Détermination de S.

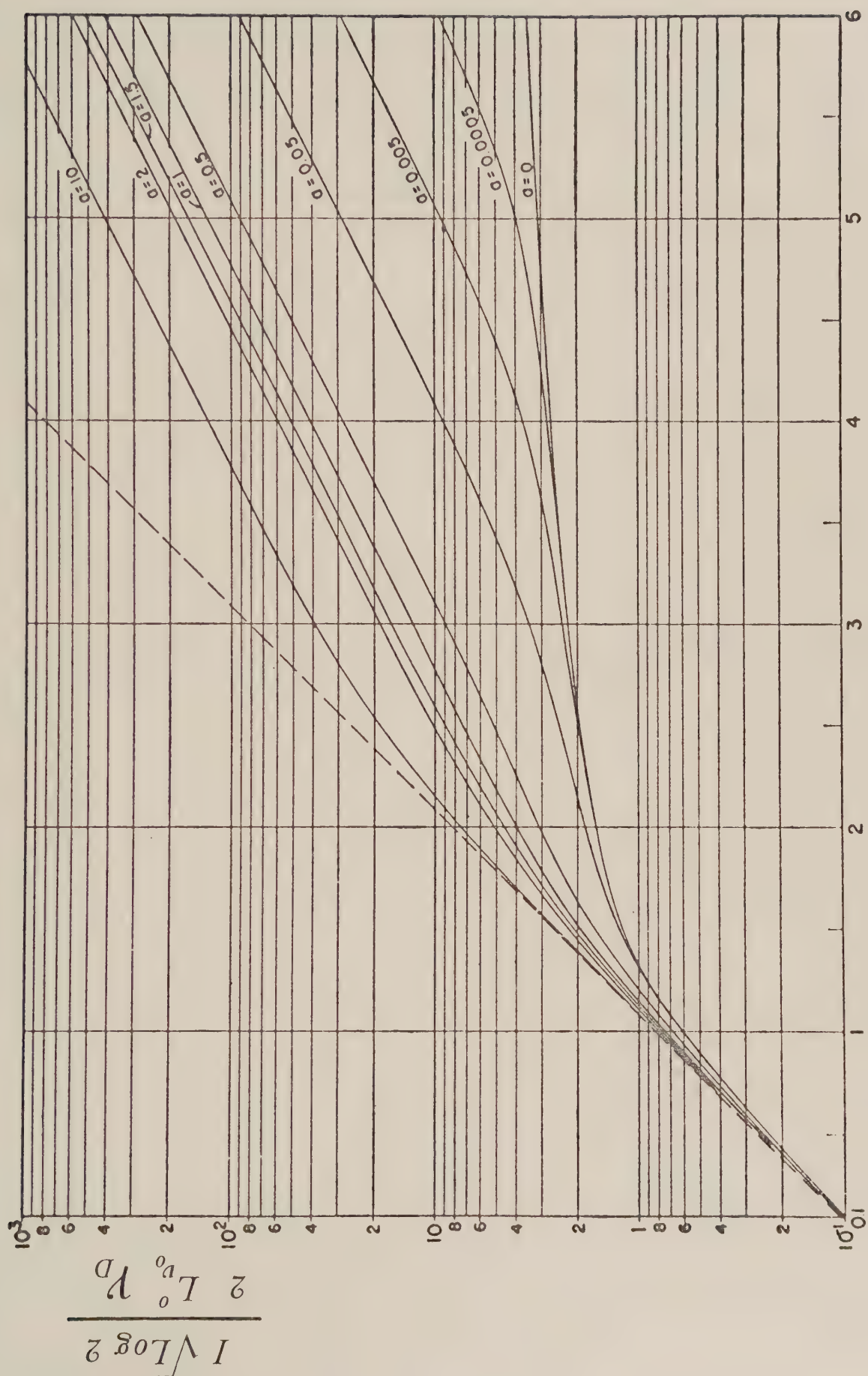
Nous avons utilisé les résultats publiés par MEREDITH et KENT /28/ qui ont calculé S sous la forme :

$$S = \frac{8 \pi^3 N}{3 h c (2J + 1)} \nu \sum_{m m'} \left| \langle v J m | \mu(r, \theta, \varphi) | v' J' m' \rangle \right|^2 \times \left[1 - \exp \left(-\frac{h c \nu}{k T} \right) \right] \quad (4-38)$$

en choisissant pour le calcul de la fonction d'onde $\langle v J m |$ le potentiel d'un oscillateur de PEKERIS.

b-3) Détermination de ν_D .

ν_D se déduit de la relation :



$\log 10,6 P'X$

Figure 4-1 : Courbes de croissance d'après PENNER et KAVANAGH^{/38/}.

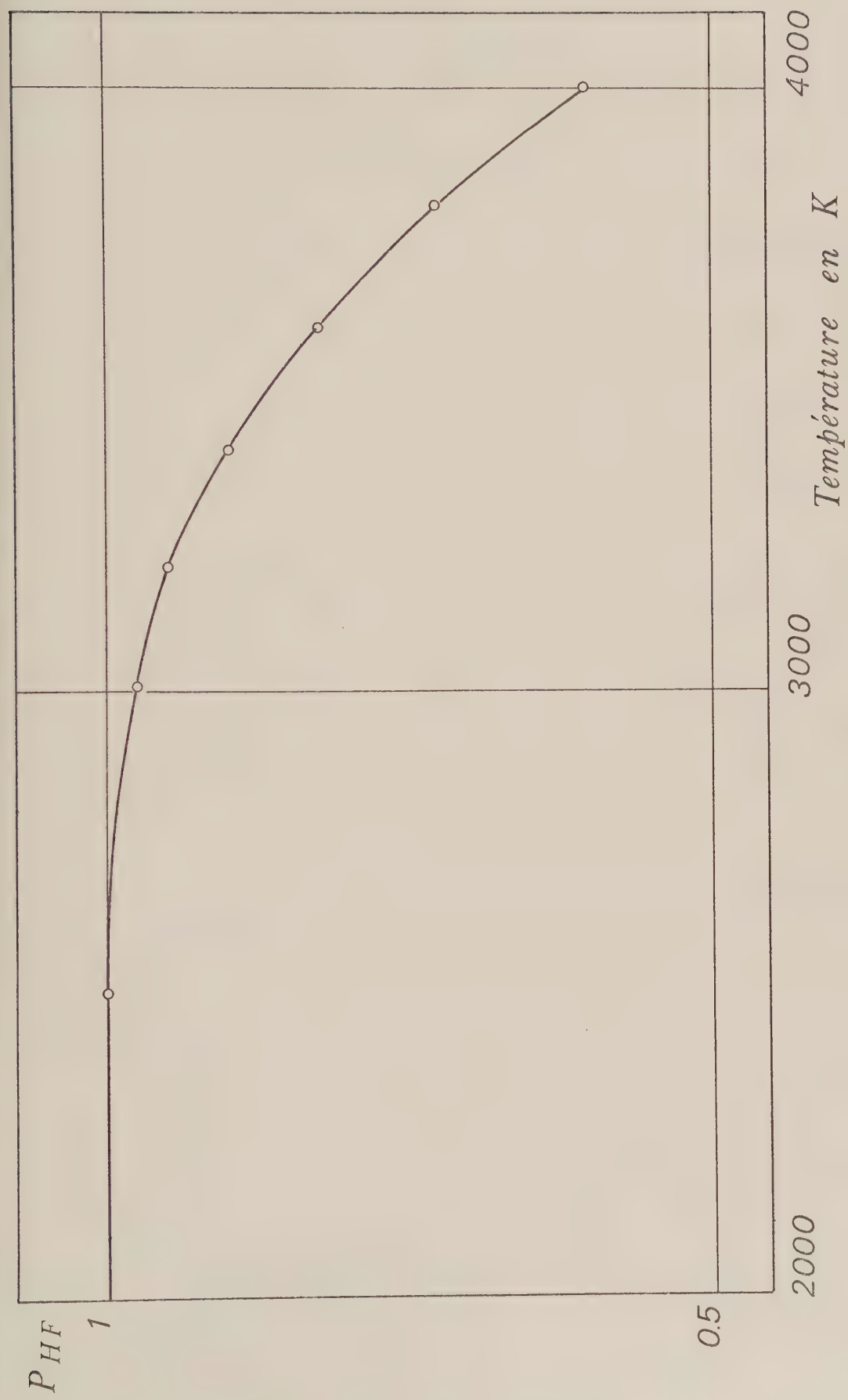


Figure 4-2 : Variation de la pression partielle de HF due au mélange stoechiométrique $H_2 + F_2$.

$$\nu_D = \left(\frac{2 kT \log_n 2}{mc^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\nu_0}$$

b-4) Détermination de a .

Puisque $a = \frac{\nu_c}{\nu_D} (\log_n 2)^{1/2}$, elle se réduit à la détermination de ν_c .

Etant donné les concentrations importantes de HF dans la flamme, nous admettrons comme l'indique BREENE ^{/40/} que la largeur Lorentz ν_c n'est due qu'à de l'auto-élargissement.

Un tel phénomène est provoqué par des interactions de natures diverses : sphères rigides, dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, etc... En fait, le calcul de ν_c a été effectué par SIMMONS ^{/41/} en adoptant le modèle moléculaire proposé par BENEDICT et coll. ^{/42/} pour HCl et qui tient compte :

- des collisions entre sphères rigides,
- des interactions résonnantes dipôle-dipôle dont l'effet est prépondérant.

Pour un tel modèle appelé R D B B (Resonant-Dipole, Billard-Ball), la largeur de raie peut s'écrire :

$$\nu_c = p \left\{ a(T) \left[1 - f(m, T) \right] + b(T) f(m, T) \right\} \quad (4-39)$$

où p est la pression partielle de la molécule considérée,
 $m = -J$ pour une bande P et $J+1$ pour une branche R.

On a :

$$f(m, T) = \frac{\sum_{J=m-2}^{J=m+1} (2J+1) \cdot e^{-E/kT}}{\sum_J (2J+1) e^{-E/kT}} \quad (4-40)$$

f exprime donc la fraction molaire des molécules qui donnent lieu aux interactions de résonance entre dipôles, lesquelles sont soumises à la règle de sélection : $\Delta J = \pm 1$.

$$a(T) = a_o \sqrt{\frac{T_o}{T}} \quad b(T) = b_o \cdot \frac{T_o}{T}$$

Les coefficients a_o et b_o ont été calculés par SIMMONS /41/ en ajustant la valeur théorique de ν_c déterminée d'après la relation (4-39) avec les largeurs expérimentales mesurées par LOVELL et HERGET /43/ à 373 K, température pour laquelle l'élargissement Doppler est négligeable devant l'élargissement Lorentz. SIMMONS a ainsi tracé les courbes donnant ν_c en fonction de m pour diverses températures. On y constate que ν_c est pratiquement constant pour des températures supérieures à 3000 K, les populations des divers niveaux de rotation considérés étant plus voisines à ces températures.

Connaissant ainsi ν_D et ν_c , on détermine a pour chaque raie et pour chaque température.

III) - TRACE DES COURBES $\text{Log} \frac{I}{\nu^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k)$

Nous avons réalisé ce tracé pour 3000, 3500 et 4000 K; les paramètres nécessaires calculés d'après les données précédentes font l'objet du tableau 4-1 :

Tableau 4-1

Température K	P _{HF} atmos.	ν_D cm ⁻¹	ν_c max cm ⁻¹	a max	X=P _{HF} ×l
3000	1	0,019	0,048	2,13	0,2
3500	0,93	0,020	0,039	1,60	0,186
4000	0,60	0,022	0,022	0,85	0,12

Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures (4-3) , (4-4) et (4-5) qui appellent les remarques suivantes :

1°) Toutes ces courbes présentent deux parties :

– une première partie de concavité plus ou moins accusée entre $J = 0$ et $J = 13$ et qui est tout à fait semblable à ce que PENNER ^{/38/} a obtenu dans le cas de OH.

– une seconde partie rectiligne au-delà de $J = 14$ et dont la pente $-1/T$ donne la température vraie à partir de laquelle le calcul a été réalisé. Cette droite correspond à des nombres quantiques de rotation J pour lesquels la valeur très faible de la force de raie ne permet pas de constater un effet d'auto-absorption.

2°) Ayant utilisé expérimentalement des raies dont les valeurs de J sont comprises entre 7 et 12, nous nous trouvons donc dans la partie concave de la courbe à propos de laquelle nous observons que :

– les points figuratifs obtenus pour ces valeurs de J sont généralement bien alignés et constituent la partie rectiligne de

pente $-1/T'$; l'imprécision de cet alignement reste bien inférieure à celle des tracés expérimentaux.

- la déformation introduite par l'effet d'auto-absorption est donc aisément décelable dans le cas de la flamme H_2-F_2 considérée; elle ne doit toutefois pas nous gêner dans la détermination de la température de la flamme puisqu'à partir des courbes des figures (4-3) à (4-5) on peut tracer celle de la figure (4-6) qui donne pour une température mesurée T' la valeur vraie de la température de rotation T_0 de la flamme.

Les études expérimentales portant d'une part sur l'influence séparée de l'auto-absorption et d'autre part sur les effets simultanés de l'auto-absorption et du gradient thermique ont été regroupées; les résultats seront donnés dans le chapitre réservé à l'étude expérimentale de la flamme fluor-hydrogène.

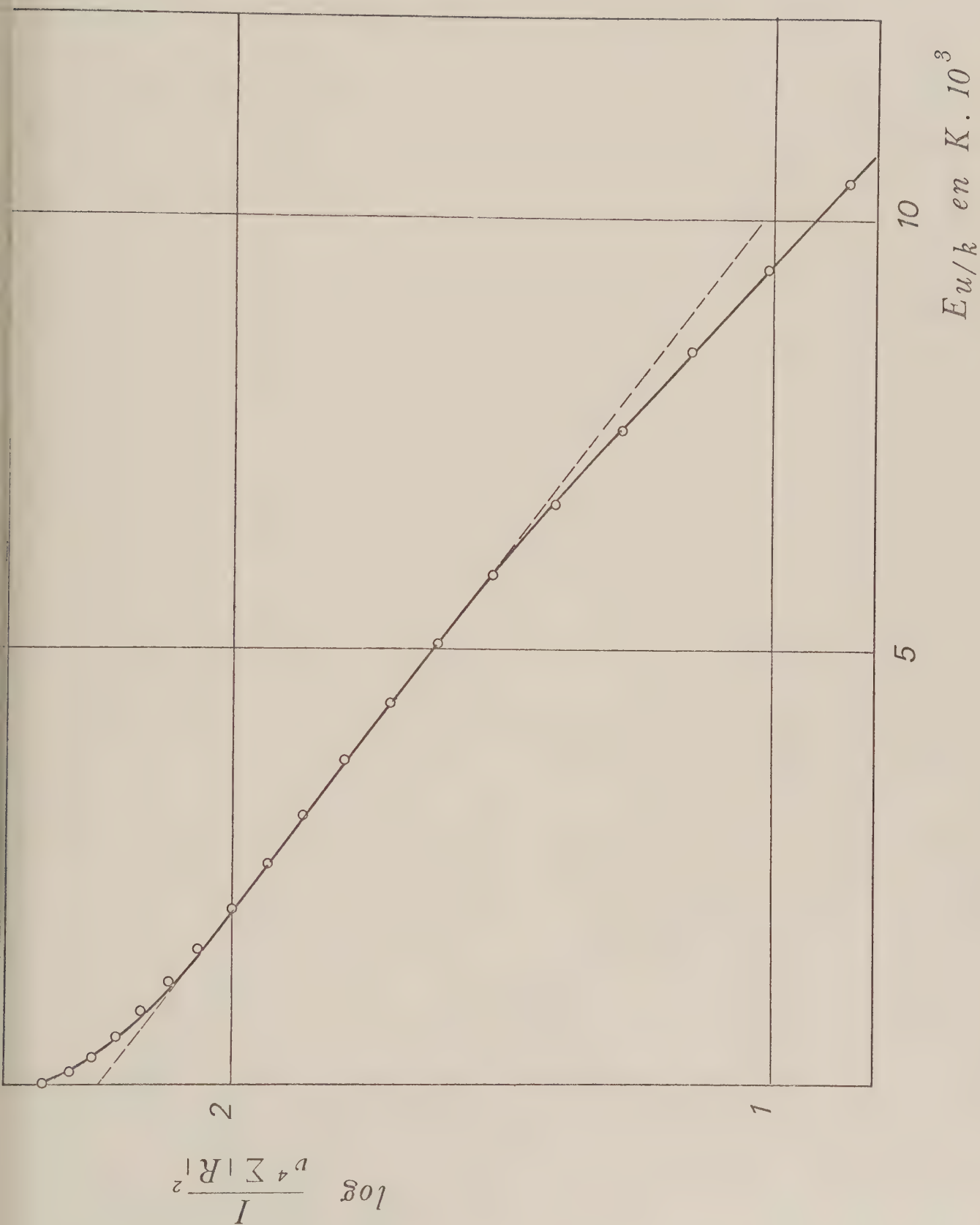


Figure 4-3 : Tracé obtenu pour $T_0 = 3000$ K.

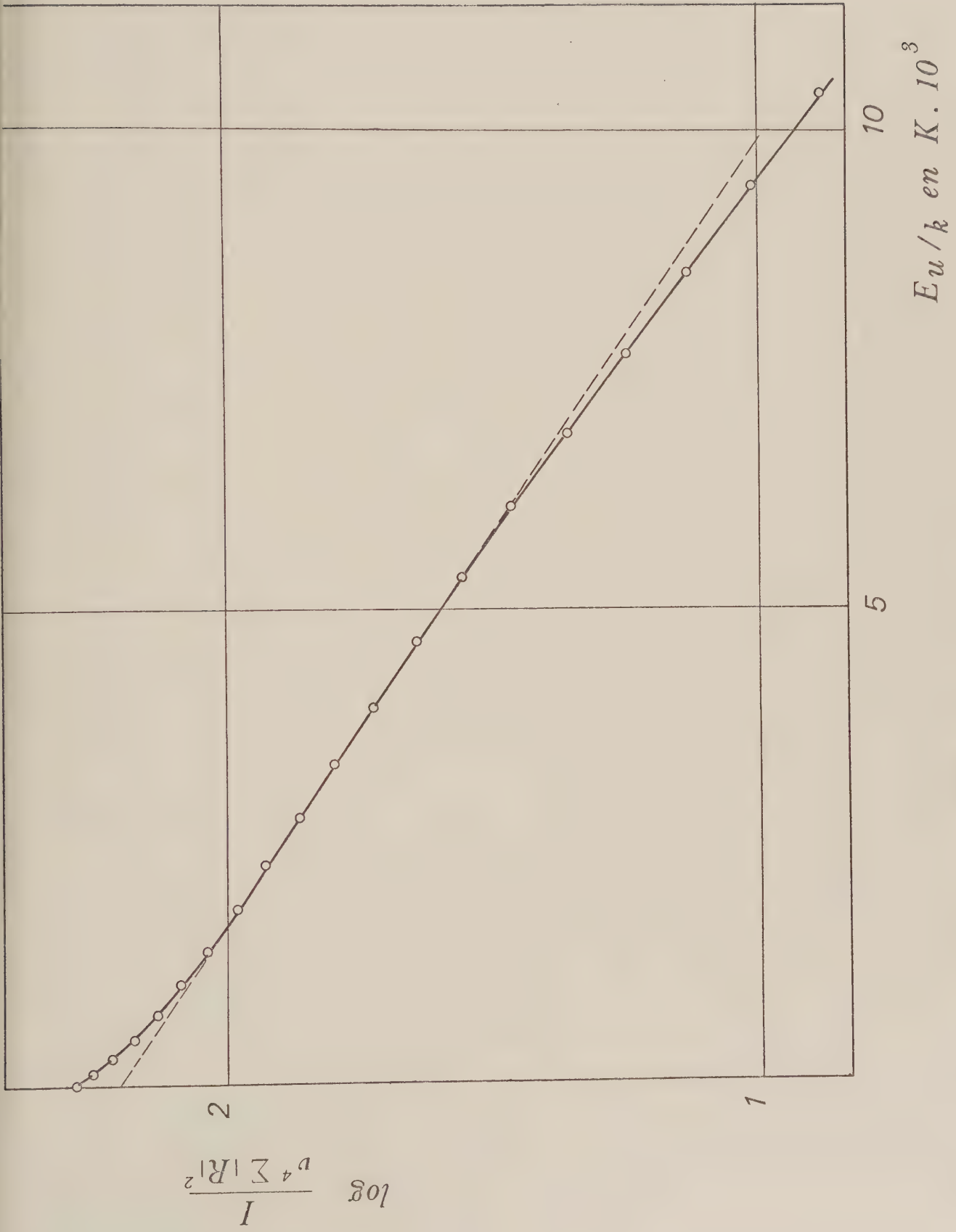


Figure 4-4 : Tracé obtenu pour $T_0 = 3500 \text{ K.}$

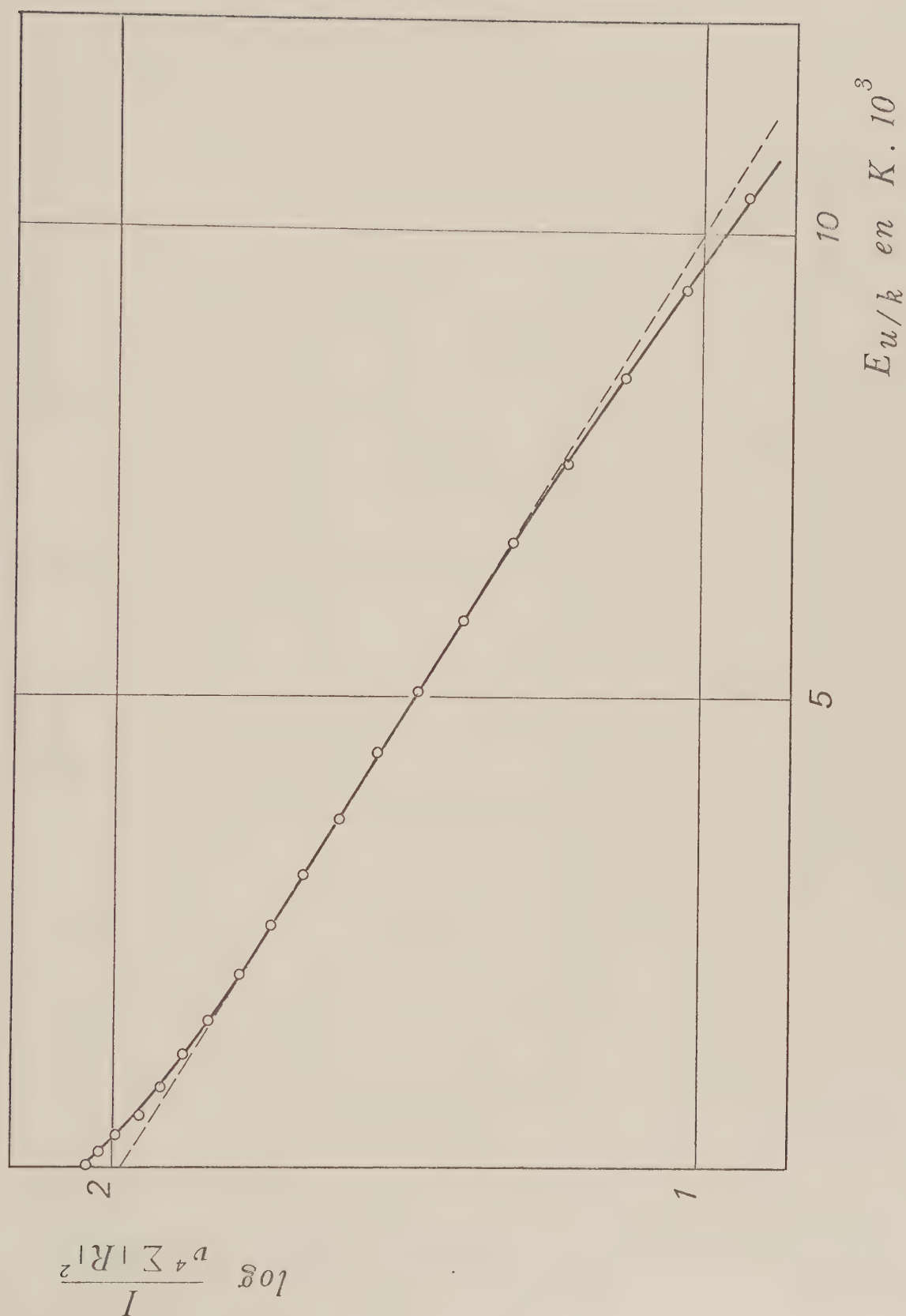


Figure 4-5 : Tracé obtenu pour $T_0 = 4000 \text{ K}$.

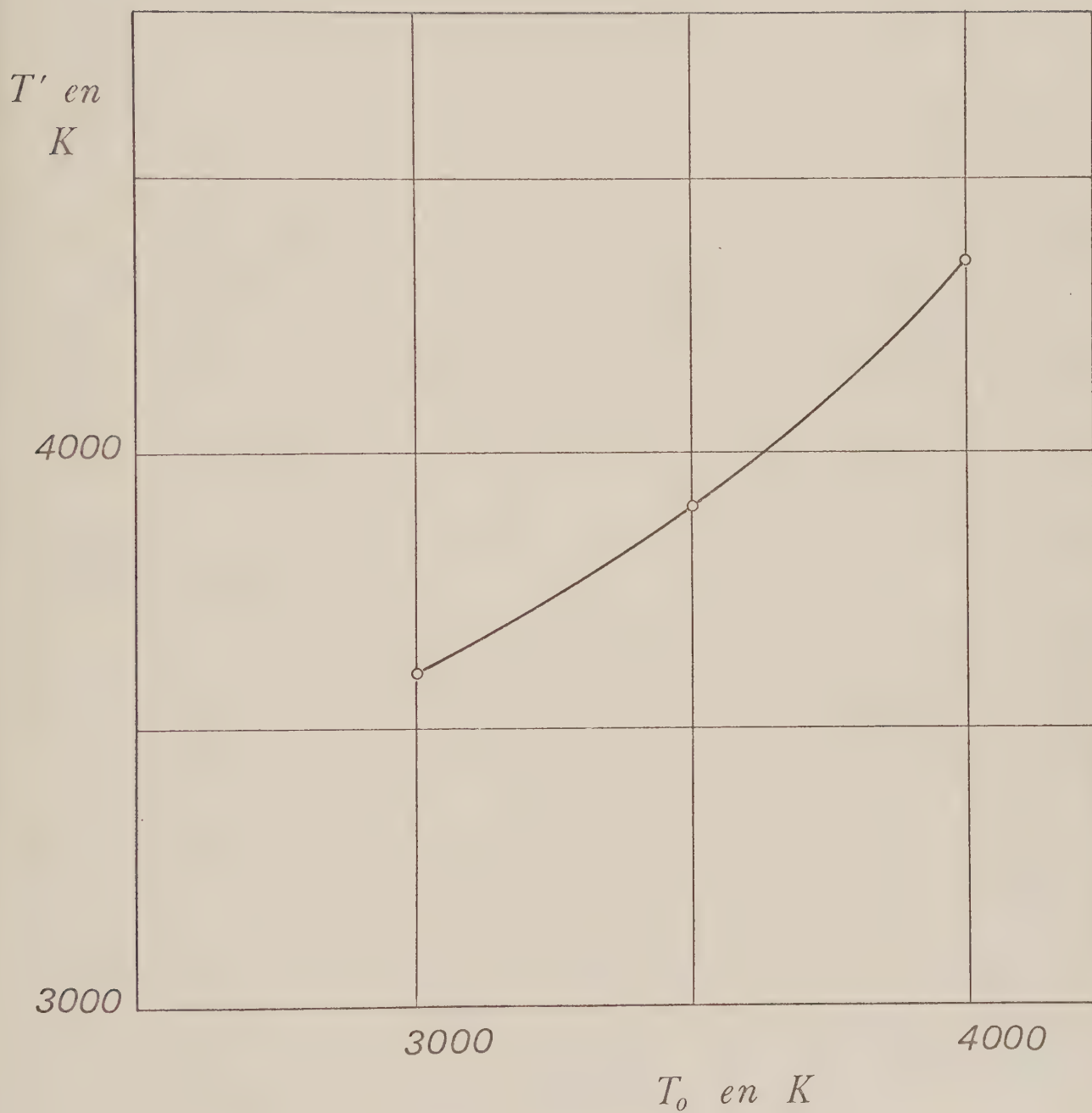


Figure 4-6 : Abaque relatif à la bande 1-0 de HF.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE L'AUTO-ABSORPTION ET DU GRADIENT THERMIQUE SUR L'INTENSITE DES RAIES D'UNE MOLE- CULE DIATOMIQUE : APPLICATION A LA DETERMINA- TION DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME H_2-F_2

INTRODUCTION.

Ce n'est qu'au voisinage immédiat de la buse du brûleur que l'on peut considérer la température de la flamme comme constante, le long d'un trajet optique. Il n'en est pas de même dans les régions plus élevées, où le rayonnement reçu provient d'un milieu émetteur non isotherme. Nous avons donc entrepris d'étendre à ces zones pour lesquelles non seulement l'auto-absorption mais aussi le gradient thermique influent sur l'intensité du rayonnement, la méthode décrite dans le chapitre précédent, qui permet d'obtenir la température de rotation de HF au centre de la flamme. Nous l'avons appliquée aux raies de la branche R de la bande 1-0 du système de vibration-rotation de HF , comme on l'a fait au chapitre IV.

Nous avons mesuré, en outre, les intensités des raies de la bande 3-0 de ce même système, et déterminé la température cherchée en appliquant à cette bande la méthode d'isointensité.

La comparaison des deux résultats devait permettre de juger la validité des procédés de calcul utilisés.

Pour effectuer tous les calculs nécessaires, nous nous sommes servis soit de l'ordinateur CDC 3600 du CIRCE à Orsay, soit d'un ordinateur BGE 235. Toutefois, nous avons rapporté toutes les durées de calcul à celles de l'ordinateur CDC 3600 afin de pouvoir les comparer entre elles.

I - ETUDE THEORIQUE ET MATHEMATIQUE DE LA LUMINANCE L.

1°- Détermination de la luminance L.

Lorsque la température du gaz émetteur n'est plus uniforme, on doit considérer lors de l'intégration de la relation (4-1) qu'en raison de la variation avec la température de L_v^o et de P_v , ces deux grandeurs sont des fonctions du chemin optique X.

En mettant la relation (4-1) sous la forme :

$$\frac{dL_v}{dX} - P_v L_v = - P_v L_v^o \quad (5-1)$$

et en introduisant la fonction multiplicatrice :

$$f = \exp - \int_0^X P_v(X) dX \quad (5-2)$$

ce qui revient à écrire :

$$P_v = - \frac{1}{f} \frac{df}{dX} , \quad (5-3)$$

on obtient :

$$f \frac{dL_v}{dX} + L_v \frac{df}{dX} = \frac{d(fL_v)}{dX} = - f P_v L_v^o \quad (5-4)$$

Si l'on choisit de compter positivement le chemin géométrique l de 0 à l_0 en sens inverse de la propagation du rayonnement, ce qui présente l'avantage de faciliter ultérieurement l'intégration numérique, la relation (5-4) s'intègre suivant :

$$\left[L_v e^{-\int_0^X P_v(X') dX'} \right]_{X_{l_0}}^0 = - \int_{X_{l_0}}^0 P_v(X) L_v^o(X) e^{-\int_0^X P_v(X') dX'} dX \quad (5-5)$$

Les deux bornes $l=0$ et $l = l_0$ correspondant aux extrémités de la flamme, on a $L_v(X_{l_0}) = 0$. La luminance spectrale $L_v(0)$ de la source vue du côté où se trouve le récepteur, a alors pour valeur :

$$L_v = \int_0^{X_{l_0}} L_v^o(X) P_v(X) e^{-\int_0^X P_v(X') dX'} dX \quad (5-6)$$

On obtient finalement la luminance intégrée pour la totalité de la raie sous la forme :

$$L = \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_0^{X_{l_0}} P_v(X) L_v^o(X) e^{-\int_0^X P_v(X') dX'} dX \quad (5-7)$$

Il est impossible, en général, d'effectuer une intégration analytique suivant la variable X car les variations de la température, et par suite celles des grandeurs P_v et L_v^0 avec le chemin optique X dépendent de la structure géométrique propre à chaque source.

En revanche, le calcul de L est grandement facilité si, intervertissant les ordres d'intégration on peut trouver une fonction $P_v = f(v)$ qui permette une intégration analytique sur la variable v . Ceci est possible dans le cas des raies à profil de Lorentz lorsque la température est constante; on applique alors la transformation de LADENBURG et REICHE ^{/44/}. SIMMONS ^{/45/} a pu néanmoins étendre cette méthode de calcul au cas d'un trajet non isotherme. Pour des chemins optiques à variations de température bien déterminées, PLASS ^{/46/} a proposé plusieurs fonctions P_v qui permettent encore d'effectuer une intégration analytique sur la variable v .

En ce qui nous concerne, nous avons cherché à intégrer numériquement la relation (5-7) et à cette fin, nous avons mis au point deux programmes, l'un applicable au cas général du profil de Voigt et l'autre au cas approché du profil de Lorentz. L'importance de l'effet Doppler négligé dans ce dernier programme se manifeste surtout à haute température comme en témoigne le tableau 5-1 où nous avons rassemblé pour différentes températures les valeurs du paramètre :

$$a_{\max} = \frac{\nu_{c \max}}{\nu_D} \sqrt{\text{Log } 2}$$

où $\nu_{c \max}$ est la plus élevée des demi-largeurs Lorentz des raies de rotation utilisées dans notre travail.

Tableau 5-1

T en K	500	1000	2000	3000	4000
a	43,10	12,76	4,05	2,18	1,43

Les demi-largeurs Doppler et Lorentz étant voisines aux températures élevées, il n'est pas évident que l'approximation du profil de Lorentz qui permet un calcul plus rapide de P_v soit acceptable. Afin d'en vérifier l'opportunité, nous avons effectué le calcul préalable de l'intensité de quelques raies suivant les deux profils de Voigt et de Lorentz.

2° - Intégration de L pour un profil de Voigt.

L'intégration de la relation (5-7) en adoptant pour P_v le profil de Voigt défini par la relation (4-30), fait intervenir les cinq intégrales suivantes :

$$X_{l_o} = \int_0^{l_o} P_{HF}(l) dl \quad (5-8)$$

$$P_v(X) = \frac{P'(X) a(X)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\xi(v) - y)^2} dy \quad (5-9)$$

$$f(v, X) = \int_0^X P_v(X') dX' \quad (5-10)$$

(5-11)

$$G(v) = \int_0^{X_{10}} L_{v_0}^o P_v(X) e^{-f(v, X)} dX = \int_0^{X_{10}} g(v, X) dX$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} G(v) dv \quad (5-12)$$

a) Méthodes d'intégration employées.

Nous avons fait appel pour réaliser ces intégrations à deux catégories de méthodes :

a-1) Les méthodes à intervalles constants :

- la méthode des trapèzes pour laquelle on considère que la variation de l'intégrande dans l'intervalle élémentaire est linéaire ; elle conduit à :

$$\int_a^b f(x) dx = h \left[\frac{f(a)}{2} + f(a+h) + \dots + f(a+(p-1)h) + \frac{f(b)}{2} \right] \quad (5-13)$$

avec $h = \frac{b-a}{p}$, p étant le nombre d'intervalles choisi.

- la méthode de Simpson pour laquelle on assimile à une parabole la variation de l'intégrande dans l'intervalle élémentaire adopté. On obtient ainsi :

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{6p} \left\{ f(a) + f(b) + 2 \left[f(x_2) + \dots + f(x_{2p-2}) \right] + 4 \left[f(x_1) + \dots + f(x_{2p-1}) \right] \right\} \quad (5-14)$$

avec $x_{i+1} = x_i + \frac{b-a}{2p}$, p étant le nombre d'intervalles choisi.

a-2) Les méthodes de Gauss.

La théorie en est développée par KOPAL /47/. Elles permettent les intégrations sous la forme générale :

$$\int_A^B d(x) f(x) dx = \sum_{i=1}^n H_i \cdot f(a_i) \quad (5-15)$$

où les a_i sont les zéros du polynôme orthogonal de degré n avec la densité $d(x)$ sur l'intervalle $[A, B]$ qui lui est propre. Pour obtenir une précision équivalente à celle que donnent les méthodes à intervalles constants, il suffit d'un nombre de points pour lesquels on calcule l'intégrande, beaucoup plus faible (plus d'un ordre de grandeur si le polynôme orthogonal est convenablement choisi).

Nous avons testé puis utilisé les trois méthodes suivantes :

- La méthode de Gauss-Legendre pour laquelle :

$$\int_{-1}^{+1} f(x) dx = \sum_{i=1}^n H_i f(a_i), \quad (5-16)$$

les a_i étant les zéros du polynôme de Legendre de degré n .

- La méthode de Gauss-Laguerre :

$$\int_0^{\infty} e^{-x} f(x) dx = \sum_{i=1}^n H_i f(a_i), \quad (5-17)$$

les a_i étant les zéros du polynôme de Laguerre de degré n .

- La méthode de Gauss-Hermite :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} f(x) dx = \sum_{i=1}^n H_i f(a_i) \quad (5-18)$$

les a_i étant les zéros du polynôme de Hermite de degré n .

Pour ces trois méthodes, les abscisses a_i et les poids H_i sont donnés par KOPAL /47/.

b) Processus de calcul.

b-1) Intégration de (5-8).

Après détermination de la fonction $P_{HF}(1) = f(1)$, nous avons pu effectuer l'intégration sans difficultés par la méthode de Simpson.

b-2) Intégration de (5-9).

La densité e^{-y^2} figurant de façon explicite dans l'intégrande de la relation (5-9), la méthode de Gauss-Hermite est bien adaptée au calcul de cette intégrale.

Puisque l'on attribue alors à y les valeurs des zéros du polynôme d'Hermite, on constate que si ξ est voisin de ces dernières l'intégrande de la relation (5-9) ne peut être défini avec précision que si les valeurs de a restent élevées /48/.

Dans le cas des faibles valeurs de a , ARMSTRONG /49/

a comparé les résultats que l'on obtient en appliquant la méthode de Gauss-Hermite aux diverses formes que prend la relation (5-9) lorsqu'on effectue des intégrations par parties successives. C'est ainsi qu'en posant :

$$u = e^{-y^2} \quad \text{et} \quad dv = \frac{dy}{a^2 + (\xi - y)^2}$$

l'expression (5-9), après intégration par parties, devient :

$$P_v(X) = \frac{2P'}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} y e^{-y^2} \text{Arctg} \left(\frac{y - \xi}{a} \right) dy \quad (5-19)$$

La même opération effectuée sur la relation (5-19) en posant :

$$u = y e^{-y^2} \quad \text{et} \quad dv = \text{Arctg} \left(\frac{y - \xi}{a} \right) dy$$

conduit à :

$$P_v(X) = \frac{P'}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} (4y^2 - 2) \left\{ (y - \xi) \text{Arctg} \left(\frac{y - \xi}{a} \right) - \frac{a}{2} \text{Log} \left[a^2 + (y - \xi)^2 \right] \right\} dy \quad (5-20)$$

ARMSTRONG ^{/49/} a pu constater que pour les faibles valeurs de a la précision obtenue sur le calcul de P_v augmentait lorsque cette grandeur était exprimée successivement suivant les relations (5-9), (5-19) et (5-20). Par contre, les formes obtenues pour P_v en poursuivant au-delà de (5-20) le procédé d'intégration par parties ci-dessus ont pour effet de dégrader progressivement la précision optimale correspondant à la forme (5-20).

En définitive, nous avons calculé P_v avec une précision nous assurant au moins 6 chiffres significatifs pour un développement

limité à 20 termes en appliquant la méthode de Gauss-Hermite d'une part à la relation (5-9) pour $a > 2,5$ et d'autre part à la relation (5-20) pour $a < 2,5$, cette seconde méthode étant huit fois moins rapide que la première.

b-3) Intégration de (5-10) et (5-11).

Nous avons tout d'abord comparé dans un calcul préliminaire, la méthode de Gauss-Legendre à celle des trapèzes. L'utilisation de la méthode gaussienne à 10 points est satisfaisante mais elle impose de réaliser 10^2 fois le calcul de P_v . Une méthode de trapèzes à 60 points s'est révélée plus économique en durée de calcul grâce à l'emploi de l'algorithme 1 qui permet de faire progresser simultanément les deux intégrandes des relations (5-10) et (5-11); c'est cette dernière méthode qui a été retenue dans les calculs définitifs.

b-4) Intégration de (5-12).

- Les méthodes de Gauss-Hermite et de Gauss-Laguerre que nous avons essayé d'appliquer ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants ; nous n'avons pas pu atteindre la convergence et, dans certains cas nous avons observé un phénomène d'oscillations des résultats au fur et à mesure que nous augmentions le nombre des points.

- Nous avons alors cherché à appliquer une méthode de Simpson. Afin de limiter la durée du calcul, nous avons partagé le domaine d'intégration $\left[0, \infty \right]$ en 5 parties à l'intérieur desquelles l'intégration a été effectuée par la méthode de Simpson en choisissant un intervalle élémentaire différent pour chacune d'elles; cet intervalle était d'autant plus large que la valeur de P_v était plus faible. Dans ces conditions, la convergence de la méthode est bonne comme on peut le voir sur la figure (5-1), mais l'obtention de l'intensité pour cette seule raie a nécessité 1400 points, soit plus de 15 mn de calcul. Celui-ci devant être effectué

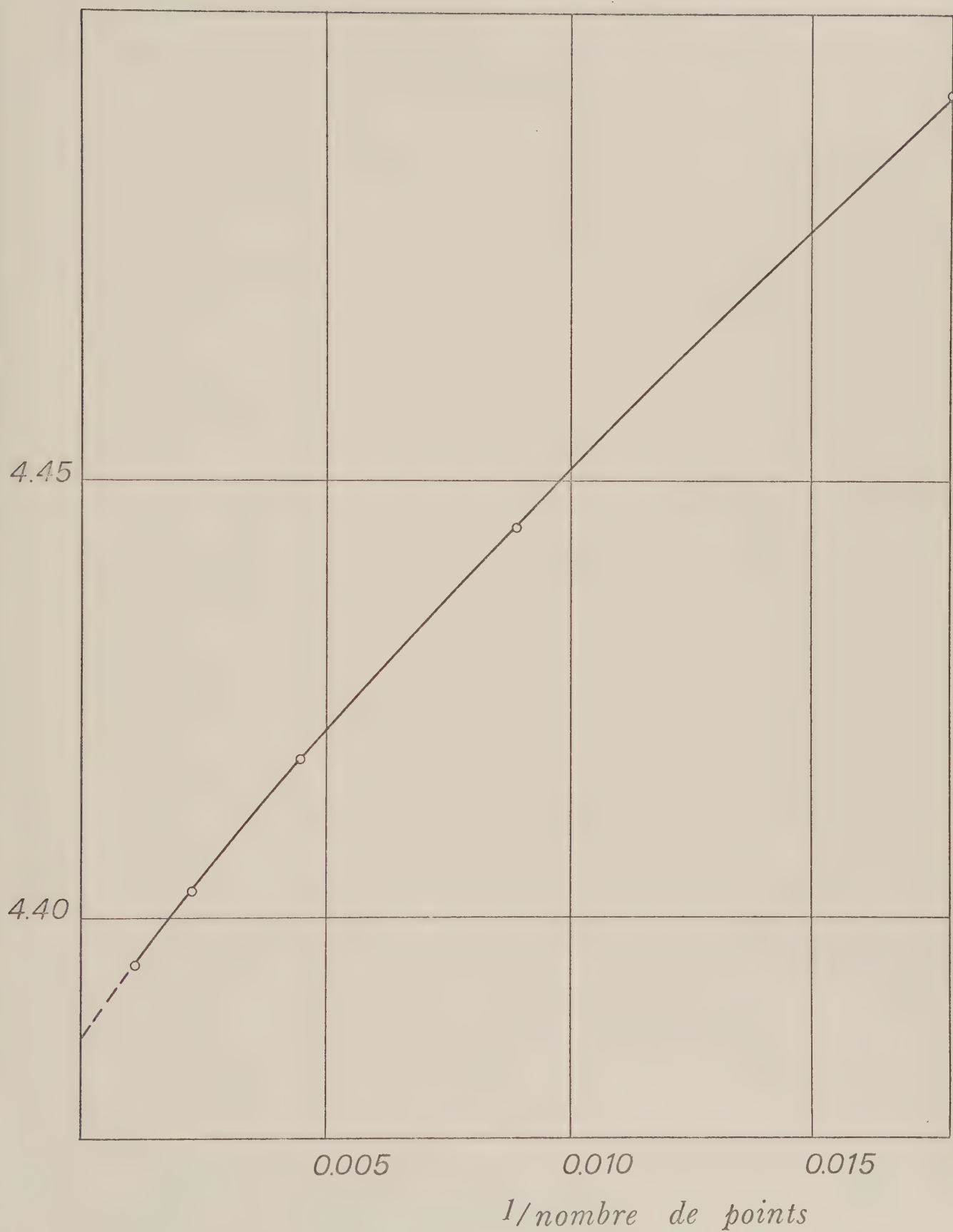


Figure 5-1 : Convergence de la méthode de Simpson.

à chaque altitude pour 10 raies et pour au moins 3 valeurs de la température au milieu du trajet optique, il était exclu d'utiliser ce procédé pour l'étude générale entreprise. Tout au plus pouvait-il servir de test de comparaison avec une autre méthode.

- Devant l'insuccès des méthodes précédentes nous avons essayé d'appliquer la méthode de Gauss-Legendre modifiée par BESSIS ^{/50/}, elle peut alors être étendue au cas où l'une des bornes est infinie.

On pose :

$$I = \int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^M + \int_M^{\infty} = I_1 + I_2 \quad (5-21)$$

Nous avons choisi la borne M de telle sorte que le rapport I_1 / I_2 soit grand (il est dans tous les cas supérieur à 10). Le changement de variable :

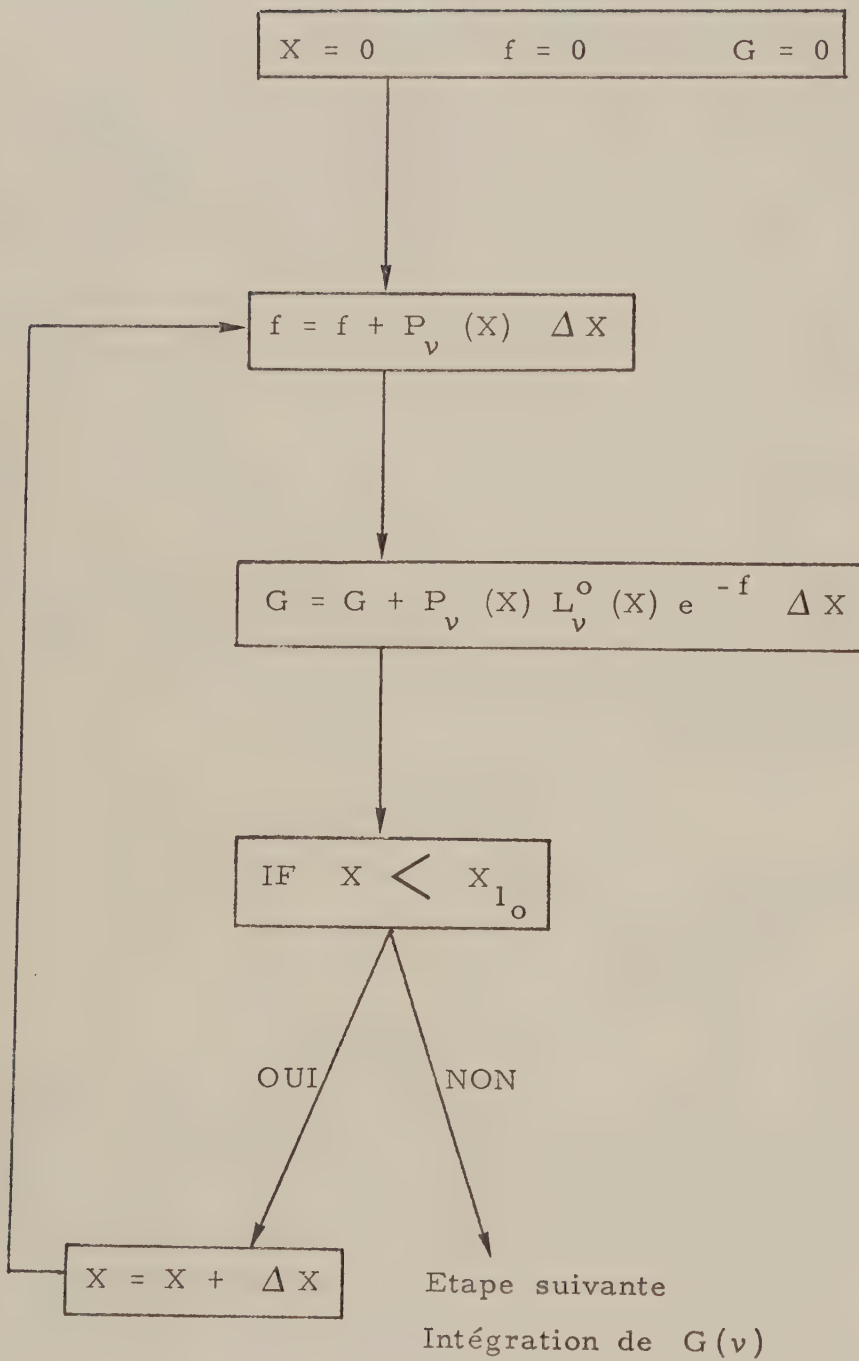
$$x = \frac{1-y}{1+y}$$

appliqué à l'intégrale I_2 conduit à :

$$I = \int_0^M f(x) dx + 2 \int_{-1}^{\frac{1-M}{1+M}} f\left(\frac{1-y}{1+y}\right) \frac{1}{(1+y)^2} dy \quad (5-22)$$

En effectuant les changements de variable qui ramènent chacun des deux domaines d'intégration à l'intervalle $[-1, +1]$, il est possible d'appliquer à ces deux intégrales une méthode de Gauss-Legendre. Nous avons introduit sous forme de sous-programme ce procédé d'intégration qui, dans ce cas particulier est rapidement convergent.

- Les courbes des figures (5-1) et (5-2) permettent de comparer les convergences de ces deux méthodes. On constate qu'elles convergent toutes deux vers une même valeur à 3 ‰ près ; cet écart est faible mais, si l'on tient compte du fait qu'une augmentation trop importante du nombre de points dans la méthode de



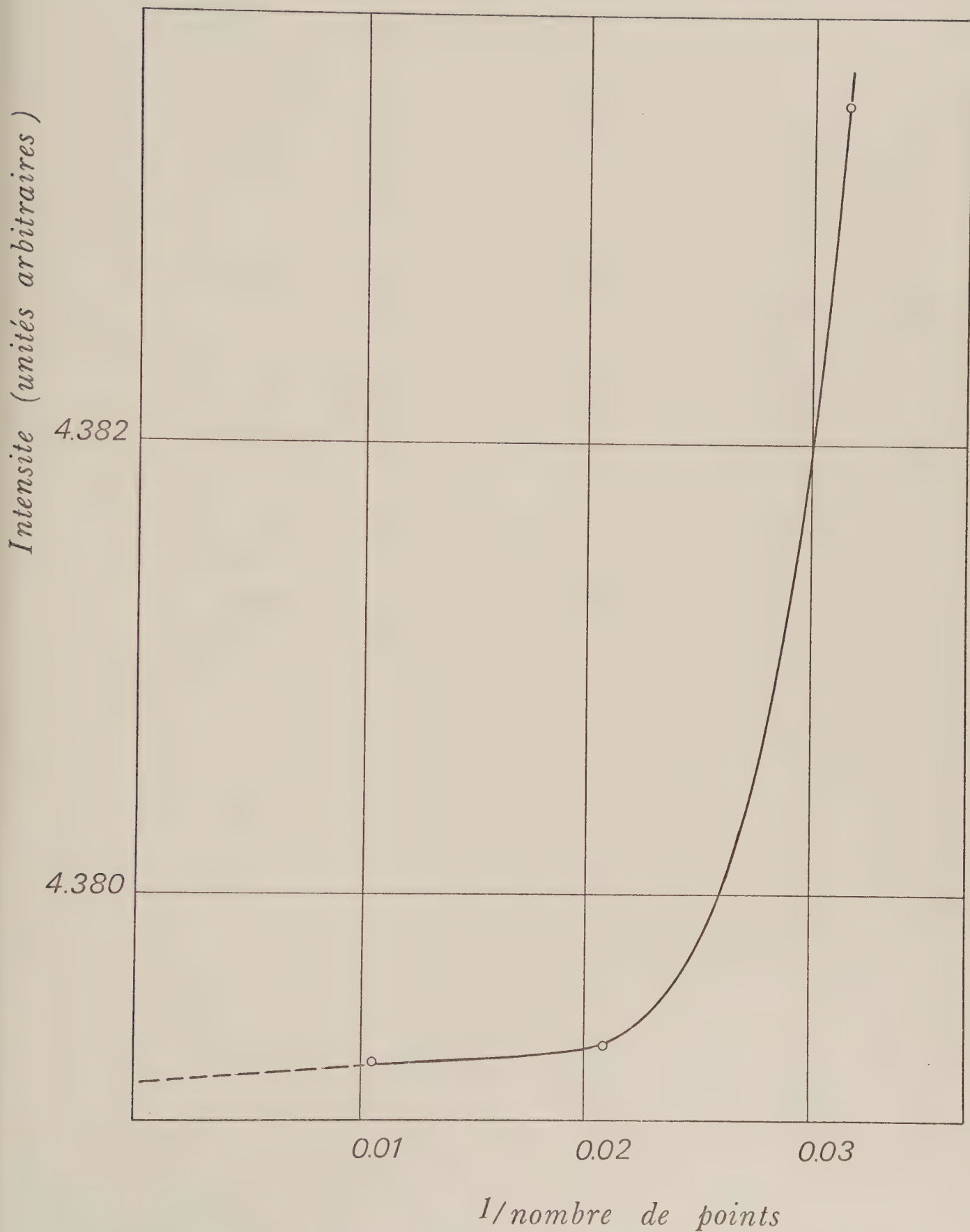


Figure 5-2 : Convergence de la méthode Gauss-Legendre modifiée.

Simpson peut en altérer la précision à cause de la mauvaise définition de l'intervalle choisi, la méthode de BESSIS ^{/50/} semble en définitive plus précise.

De plus, le temps nécessaire au calcul de l'intensité d'une raie par cette dernière méthode étant de 65 s, nous l'avons utilisée pour effectuer les calculs relatifs à un profil de Voigt.

3°- Intégration de L pour un profil de Lorentz.

a) Application de la transformation de LADENBURG et REICHE.

La transformation de LADENBURG et REICHE ^{/44/} permet de réaliser analytiquement l'intégration sur la variable ν de la relation (5-7) dans le cas du chemin optique isotherme.

Pour en étendre l'application au cas d'un trajet optique non isotherme, il faudrait que ν soit indépendant de T. CURTIS ^{/51/} a proposé d'utiliser alors une valeur moyenne ν_e de ν définie par la relation suivante :

$$\nu_e = \frac{1}{X_{1_0}} \int_0^{X_{1_0}} \nu \frac{T_e}{T} dX \quad (5-23)$$

avec

$$T_e = \left[\frac{1}{X_{1_0}} \int_0^{X_{1_0}} \frac{dX}{T} \right]^{-1} \quad (5-24)$$

Dans ces conditions, SIMMONS a pu intégrer en fonction de ν la relation (5-7) :

$$L = 2 \pi \gamma_e \int_0^{f(x_{10})} L_v^0(f) df \quad (5-25)$$

où les grandeurs x et f sont définies par les expressions suivantes :

$$x = \frac{1}{2 \pi \gamma_e} \int_0^X S(X') dX' \quad (5-26)$$

$$\text{et} \quad f(x) = x e^{-x} \left[J_0(ix) - iJ_1(ix) \right] \quad (5-27)$$

Nous avons ainsi été conduits à calculer successivement X_{10} , T_e , γ_e , x et L en intégrant respectivement les relations (5-8), (5-24), (5-23), (5-26) et (5-25).

b) Processus de calcul.

Nous avons appliqué au calcul de X_{10} , T_e et γ_e une méthode de Simpson à 120 points.

En adoptant un procédé analogue à celui de l'algorithme 1 utilisé lors de l'intégration de (5-10) et (5-11), nous avons pu calculer x et L en faisant progresser simultanément les deux intégrales (5-26) et (5-25).

Les valeurs numériques de la fonction $f(x)$ nécessaires au calcul de L ont été déduites par interpolation linéaire de celles qui figurent dans les tables de KAPLAN et EGGERS /52/.

Le calcul de l'intensité d'une raie dure 2s par cette méthode.

4°- Comparaison des résultats obtenus avec des profils de Voigt et de Lorentz.

En utilisant les données calculées comme il sera indiqué au paragraphe II et la méthode de détermination de la température au centre de la flamme développée au paragraphe IV de ce chapitre, nous avons pu comparer les résultats auxquels conduisent les calculs effectués selon les deux profils envisagés. Nous avons représenté sur la figure (5-3) la variation avec la température T_0 au centre de la flamme de l'écart $T_v - T_L$ entre les températures calculées pour un même trajet optique (correspondant à une altitude de 1 mm au-dessus de la buse du brûleur) en admettant soit le profil de Voigt, soit celui de Lorentz.

On peut constater que les écarts enregistrés, inférieurs à 20 K, sont bien plus faibles que les erreurs qui affectent les mesures expérimentales (de l'ordre de ± 100 K).

L'approximation du profil de Lorentz apparaît donc comme très satisfaisante ; on retrouve ainsi par un procédé différent l'un des aspects des résultats obtenus par YAMADA /53/ dans le cas d'un trajet isotherme. Bien que les demi-largeurs Doppler et Lorentz soient du même ordre (tableau 5-1), l'effet Doppler peut être négligé en raison de l'influence très importante des

valeurs de P_v relatives aux bords du contour Lorentz.

En conséquence, nous avons pris en considération l'approximation du profil de Lorentz pour tous les calculs d'intensité réalisant ainsi une économie de temps de calcul considérable.

II - DETERMINATION DES DONNEES NECESSAIRES AU CALCUL

$$\text{DE } \text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k).$$

Les données nécessaires au calcul de l'intensité à partir de la relation (5-25) sont $S(T)$, $\mathcal{V}_c(T)$, ainsi que la pression partielle p de l'acide fluorhydrique. Les intégrations faisant intervenir ces grandeurs qui dépendent de la température, sont en fait, réalisées sur la variable X ; il nous faut donc déterminer la loi de variation $T = f(X)$ ainsi que la loi de dilution de l'acide fluorhydrique avec l'air ambiant.

Les autres grandeurs qui interviennent dans le calcul de

$\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k)$ sont E_u et $\sum |R|^2$. Pour les obtenir, nous avons utilisé les valeurs de S , $\mathcal{V}_c$, p , E_u et $\sum |R|^2$, qui ont été déterminées précédemment (CH. IV, II).

1° - Données géométriques relatives à la flamme étudiée.

Le brûleur utilisé donne une flamme de diffusion plate ayant l'aspect représenté sur la figure (5-4). On observe une zone centrale homogène en 1 et une zone de dilution avec l'air ambiant en 2, laquelle devient de plus en plus importante à mesure que l'on s'élève dans la flamme.

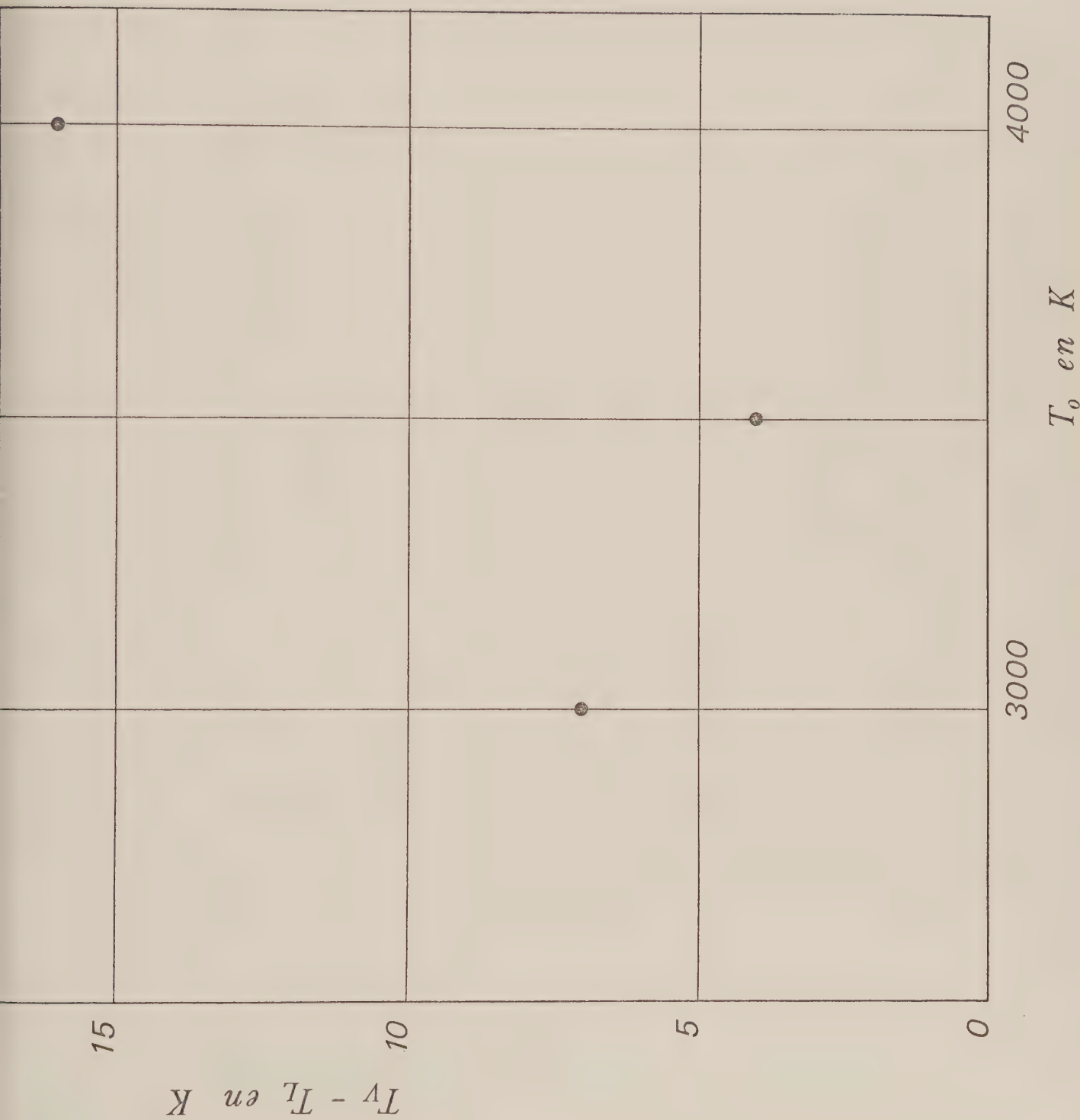


Figure 5-3 : Ecart entre les températures calculées suivant les profils de Voigt ou de Lorentz.

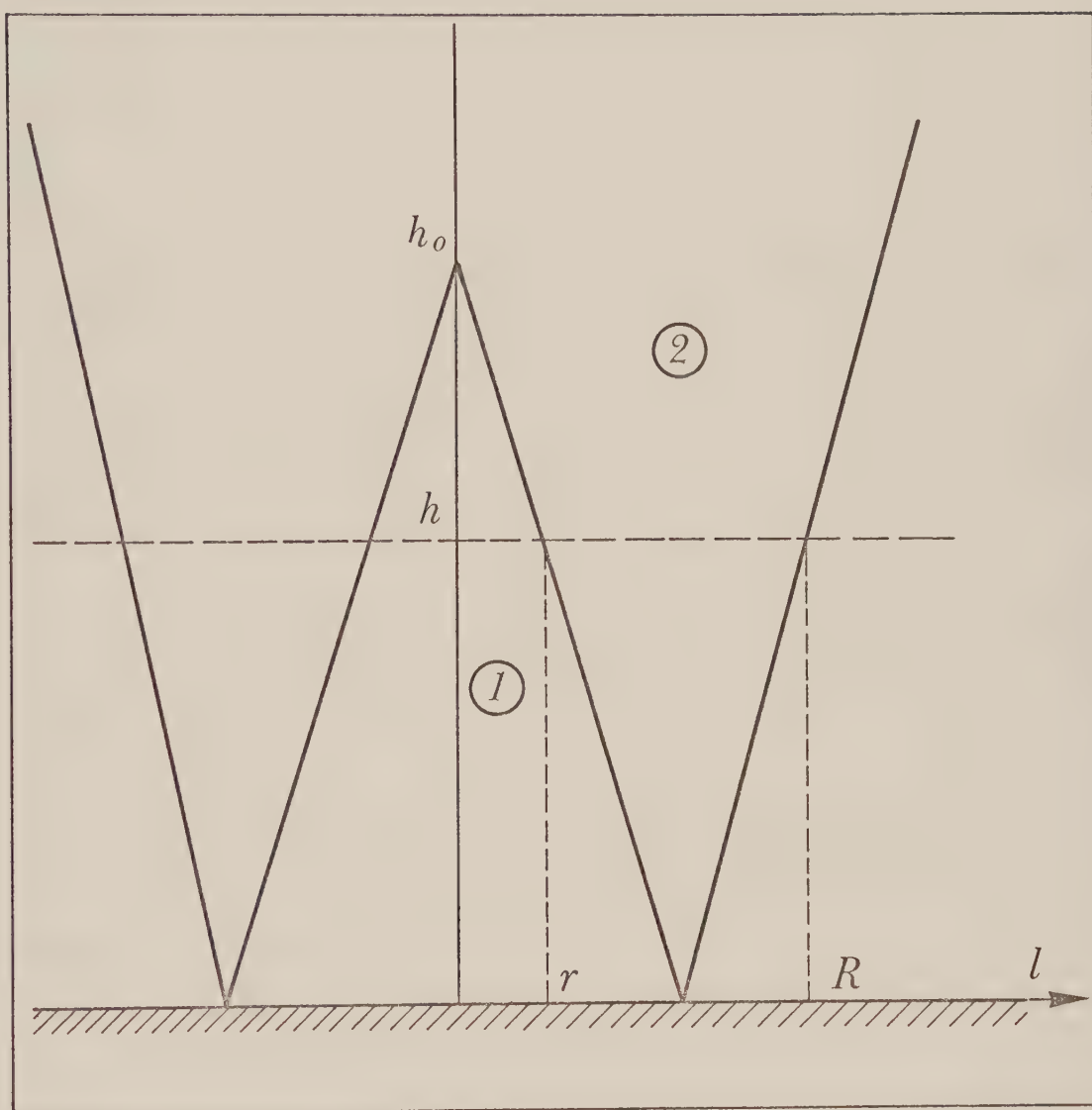


Figure 5-4 : Aspect de la flamme fluor-hydrogène.

La limite entre les zones 1 et 2 est très nettement visible aussi a-t-on pu mesurer sa distance à l'axe par observation directe. La position R du bord extérieur de la flamme a été déterminée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel. Il faut noter, toutefois, que la vitesse de corrosion du thermocouple dans le fluor qui augmente rapidement avec la température, ne nous a pas permis d'effectuer des mesures de températures supérieures à environ 700 K.

2°- Hypothèses sur la loi de variation des températures et des pressions partielles de HF.

Etant donné l'aspect de la flamme, nous avons admis comme SIMMONS ^{/41/} que la température était constante dans l'intervalle $\left[-r, +r \right]$.

Dans l'intervalle $\left[r, R \right]$, nous avons supposé tout d'abord que la température décroissait jusqu'à la température ambiante T_a suivant une loi parabolique.

De même la pression partielle étant calculée d'après la relation (4-38), nous avons choisi dans un premier temps une loi de dilution parabolique avec l'air ambiant.

Afin de déterminer l'influence de la loi adoptée aussi bien pour la décroissance de température que pour la dilution de l'acide fluorhydrique, nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant une loi gaussienne appliquée à ces deux phénomènes.

a) Loi parabolique.

La courbe réelle de décroissance de la température en

fonction de la distance l au centre de la flamme pour une altitude donnée, présente nécessairement un point d'inflexion et est tangente à l'axe $O l$. C'est donc dans les régions les plus éloignées du centre de la flamme que la parabole s'écartera le plus du profil de température réel. Dans ces conditions, la parabole qui rejoindrait l'axe $O l$ au point où la température atteint celle de l'atmosphère ambiante s'éloignerait notablement du vrai profil. Nous en avons alors choisi une qui passe par le point où la température mesurée est la plus élevée, soit 700 K. Ainsi, les valeurs de R que nous avons utilisées sont celles de l'intersection de la parabole passant par le point de température 700 K avec l'axe $O l$, comme on peut le constater sur les courbes de la figure (5-5).

Pour une altitude donnée, la température est donc reliée au chemin géométrique l par les relations :

$$T = T_o \quad \text{pour} \quad |l| \leq r \quad (5-28)$$

$$T = T_o \left[1 - \frac{T_o - T_a}{T_o} \left(\frac{l - r}{R - r} \right)^2 \right] \quad \text{pour} \quad r < |l| < R \quad (5-29)$$

et la pression partielle de HF s'exprime par :

$$P = 1 + \frac{2}{K} - \frac{2}{K} \sqrt{1 + K} \quad \text{pour} \quad |l| \leq r \quad (5-30)$$

$$P = \left(1 + \frac{2}{K} - \frac{2}{K} \sqrt{1 + K} \right) \left[1 - \left(\frac{l - r}{R - r} \right)^2 \right] \quad (5-31)$$

$$\text{pour} \quad r < |l| < R$$

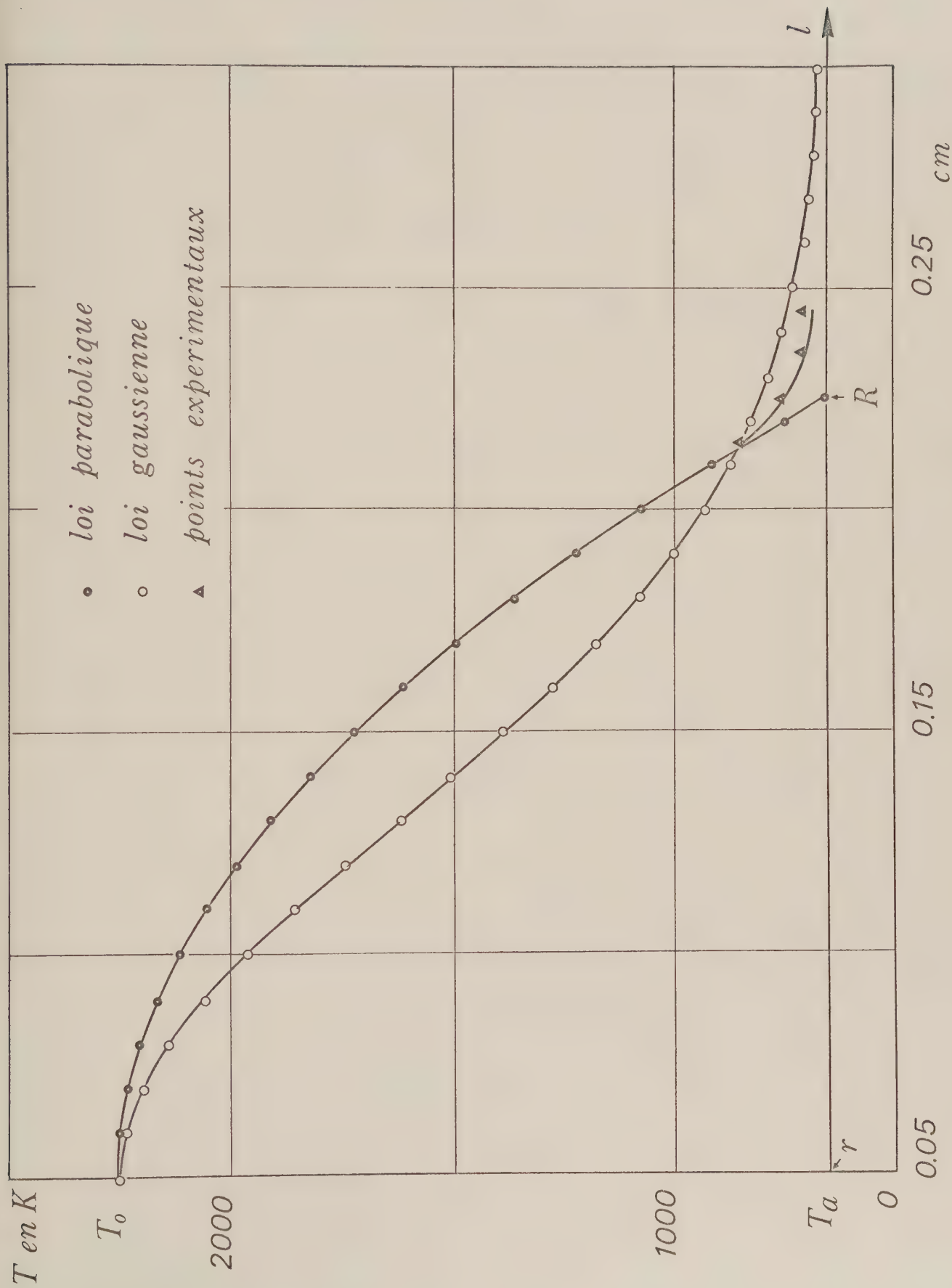


Figure 5-5 : Diverses lois de décroissance de la température.

b) Loi gaussienne.

Comme pour la loi parabolique, il nous a fallu faire passer la gaussienne adoptée par un point déterminé expérimentalement. Nous avons choisi également celui où la température est égale à 700 K comme on peut le voir sur la figure (5-5). En conservant les valeurs de R et r utilisées dans le calcul précédent, l'expression de la température devient :

$$T = T_o \quad \text{pour} \quad |l| \leq r \quad (5-32)$$

$$T = (T_o - T_a) \exp - \left[\frac{\text{Log} \frac{T_o - T_a}{700 - T_a}}{\frac{T_o - 700}{T_o - T_a}} \left(\frac{l - r}{R - r} \right)^2 \right] + T_a \quad (5-33)$$

$$\text{pour} \quad r < |l| < R$$

et celle de la pression partielle de HF :

$$P = 1 + \frac{2}{K} - \frac{2}{K} \sqrt{1 + K} \quad \text{pour} \quad |l| \leq r \quad (5-34)$$

$$P = \left(1 + \frac{2}{K} - \frac{2}{K} \sqrt{1 + K} \right) \exp - \left[\frac{\text{Log} \frac{T_o - T_a}{700 - T_a}}{\frac{T_o - 700}{T_o - T_a}} \left(\frac{l - r}{R - r} \right)^2 \right] \quad (5-35)$$

$$\text{pour} \quad r < |l| < R$$

c) Comparaison des résultats obtenus d'après chacune des lois ci-dessus.

Pour comparer les résultats donnés par ces deux lois, nous avons déterminé l'écart entre les températures déduites respectivement de l'application des formules données aux paragraphes a et b.

c-1) Cas de la bande 1-0.

Des intensités calculées suivant chacune des lois ci-dessus, nous avons déduit les températures T' correspondantes soit T'_P et T'_G . L'écart $\Delta T' = T'_P - T'_G$ qui en dérive est représenté sur les courbes de la figure (5-6).

c-2) Cas de la bande 3-0.

A partir des abaques nécessaires à l'application de la méthode d'isointensité (cf. CH. V, III), nous avons pu tracer la courbe de la figure (5-7) qui représente la variation avec l'altitude de l'écart $T'_P - T'_G$ entre les températures pour lesquelles est réalisée l'égalité des intensités des raies $J = 3$ et $J = 11$ de la branche R.

c-3) Conclusions.

Au fur et à mesure que l'on s'élève dans la flamme (fig. 5-4) l'intervalle $[r, R]$ de dilution devient de plus en plus important par rapport à la distance $[O, r]$ où la température demeure constante; c'est pourquoi les différences $T'_P - T'_G$ croissent avec l'altitude comme on peut le constater sur les courbes des figures (5-6) et (5-7).

En ce qui concerne la bande 3-0, l'écart reste faible

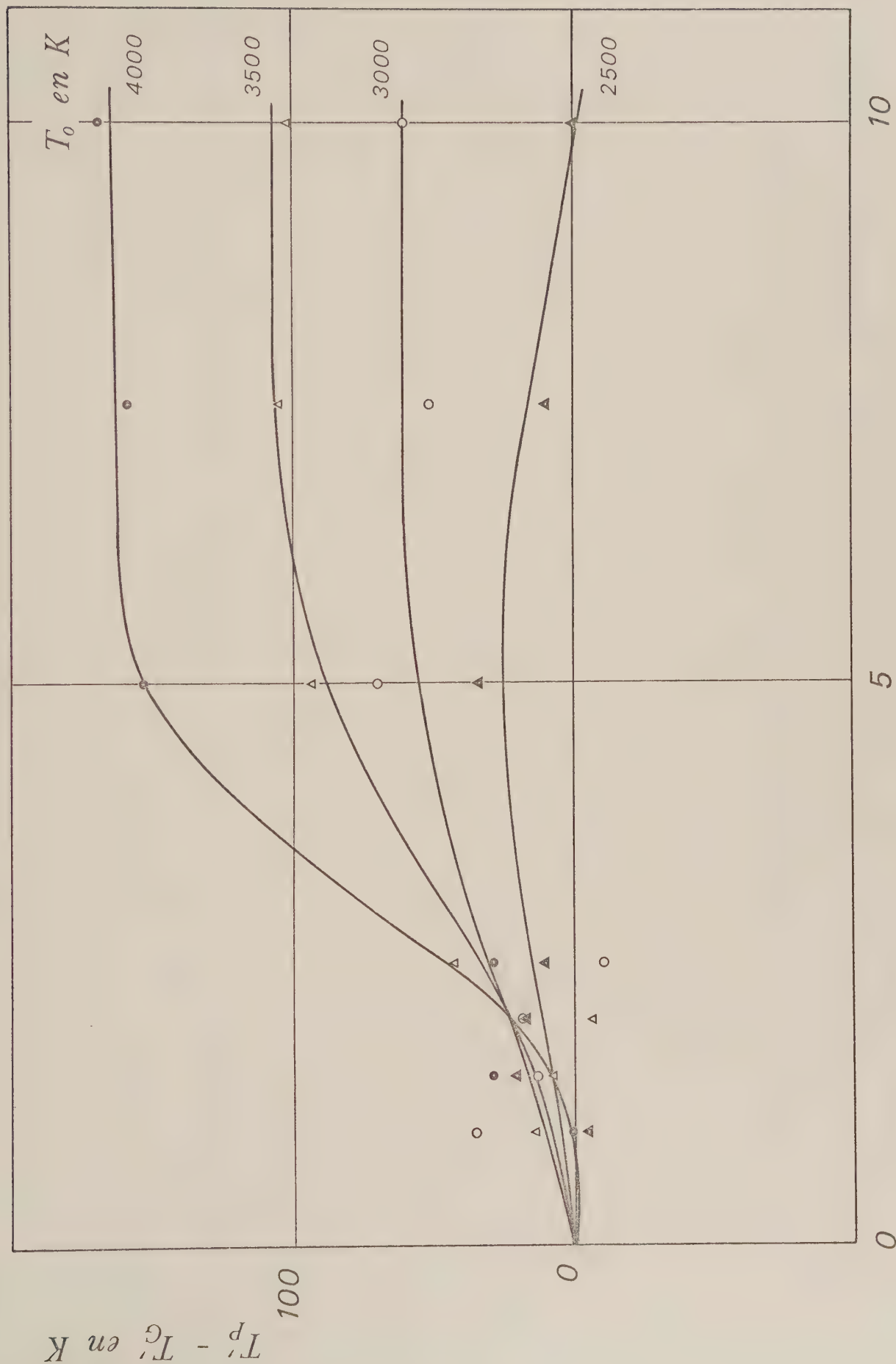
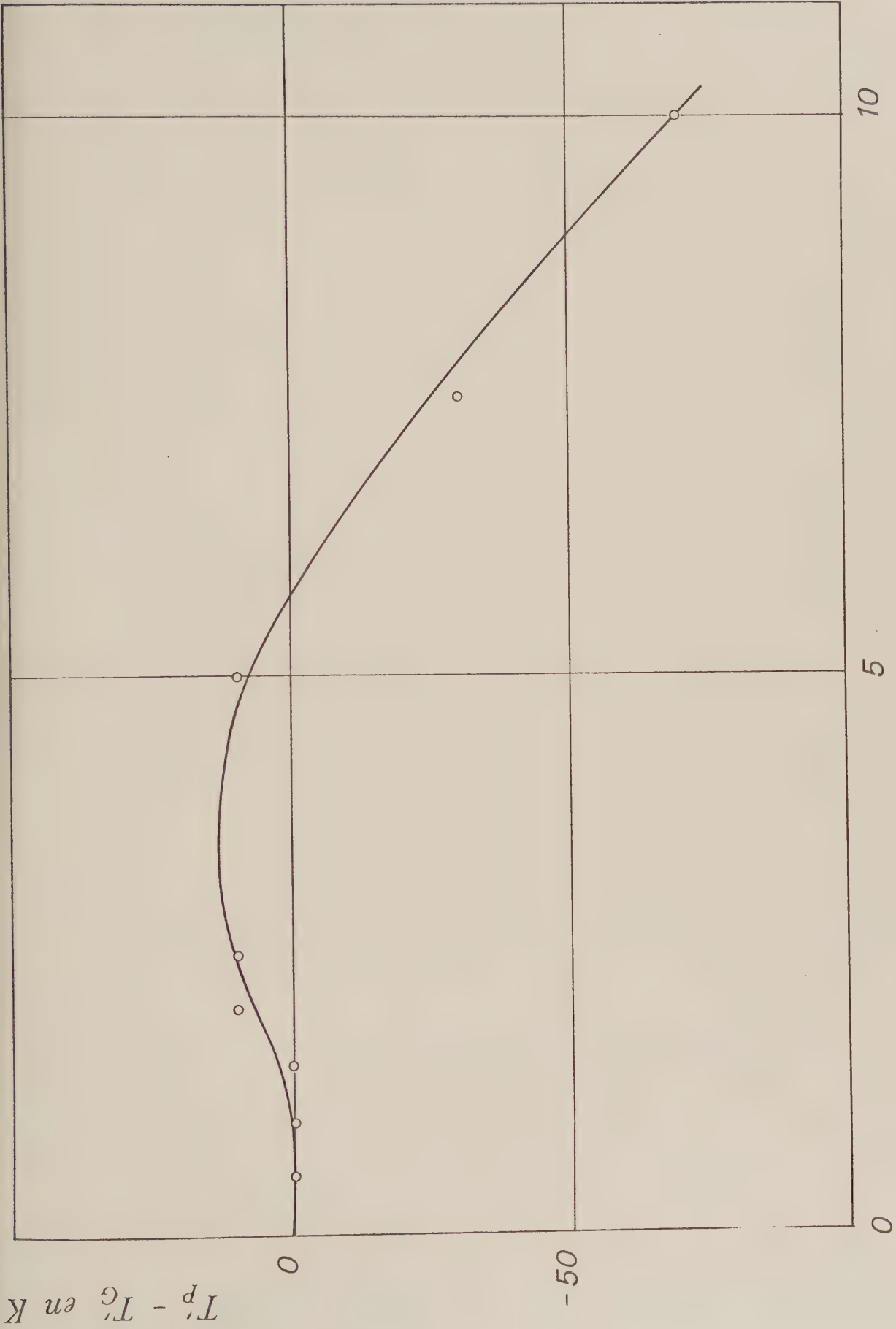


Figure 5-6 : Variation de l'écart $T_p' - T_G'$ en fonction de l'altitude pour la bande 1-0 de HF.



Altitude en mm

Figure 5-7 : Variation de l'écart $T_P - T_G$ en fonction de l'altitude pour la bande 3-0 de HF lorsque les raies $J = 3$ et $J = 11$ ont même intensité.

jusqu'à une hauteur de 8 mm; nous avons donc considéré que dans ce cas la loi de décroissance choisie a peu d'influence sur la détermination de la température.

Par contre, dans le cas de la bande 1-0, les résultats ne sont voisins qu'aux altitudes inférieures à 2,5 mm. Au-delà l'écart $T'_P - T'_G$ s'accroît pour atteindre des valeurs supérieures à 100 K lorsque T_0 dépasse 3500 K. L'erreur sur la détermination expérimentale de T' étant de ± 100 K, il n'était pas indifférent de choisir une loi plutôt que l'autre.

En comparant les deux hypothèses ci-dessus avec les décroissances expérimentales de température rapportées par FRISTROM et WESTENBERG ^{/54/} pour plusieurs flammes non fluorées, nous avons constaté que la loi parabolique est en meilleur accord avec les courbes expérimentales que la loi gaussienne, en particulier pour les zones où la température est la plus élevée qui ont ici une grande importance en raison de la forte concentration d'acide fluorhydrique qui y règne (cf. fig. 5-8 et 5-9).

En conséquence, nous avons effectué les calculs d'intensité des raies des branches R des bandes 1-0 et 3-0 du système de vibration-rotation de HF en appliquant les formules (5-30) et (5-31) du paragraphe b.

d) Variation de la pression partielle de HF.

Les variations de la pression partielle de HF calculées par la relation (5-31) pour les températures 3000 et 4000 K sont représentées par les courbes des figures (5-8) et (5-9).

Il est intéressant de constater qu'à des températures au centre de la flamme de l'ordre de 4000 K pour lesquelles la

molécule HF est fortement dissociée ($P_{HF} \neq 0,6$), la pression partielle P_{HF} est dans cette région inférieure à la valeur $P_{HF_{max}}$ qu'elle atteint relativement loin dans la zone de dilution ; l'accroissement du nombre de molécules HF due à la recombinaison des atomes H et F étant alors plus important que la diminution provoquée par la dilution avec l'air ambiant.

III - ETUDE DE LA BANDE 3-0.

1°- Détermination des abaques nécessaires à l'application de la méthode d'isointensité.

Le tracé des courbes des figures (4-3), (4-4) et (4-5) nous a montré que seules les composantes de rotation de la bande 1-0 dont les forces de raies sont les plus élevées, ont une intensité modifiée du fait de l'autoabsorption. Les forces des raies de la bande 1-0 étant au moins 10^3 fois supérieures à celles des raies de la bande 3-0, nous avons considéré que l'auto-absorption pouvait être négligée dans l'étude de cette dernière bande.

Puisque l'on a alors $P_v X_{1_0} \ll 1$, la relation (5-7) prend alors la forme simplifiée :

$$L = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu \int_0^{X_{1_0}} P_v(X) L_v^0(X) dX \quad (5-36)$$

Si l'on admet que la luminance du corps noir ne varie pas dans le domaine spectral défini par la largeur de la raie, on obtient :

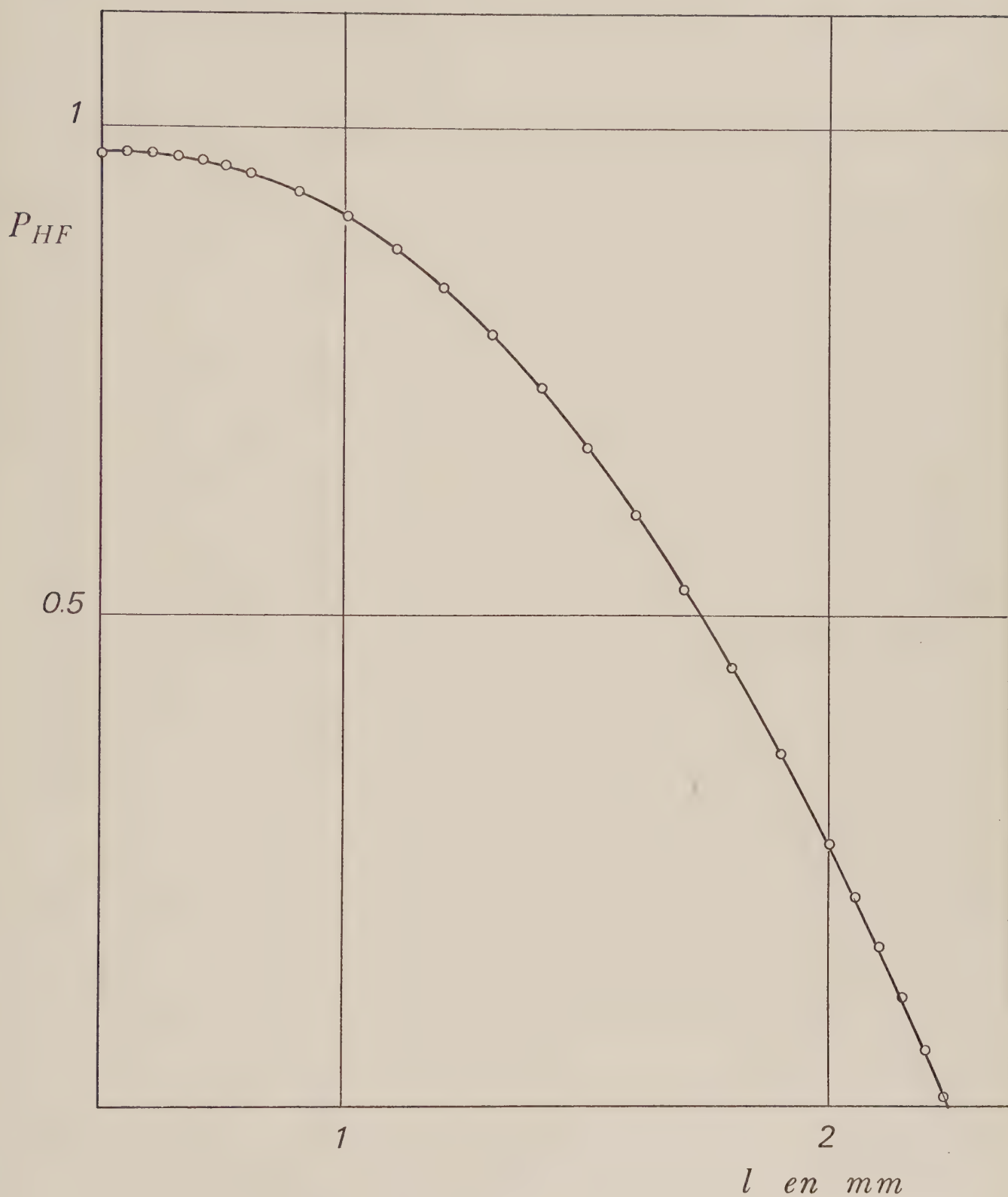


Figure 5-8 : Variation de la pression partielle de HF en fonction de la distance au centre de la flamme pour $T_0 = 3000$ K à 5 mm d'altitude.

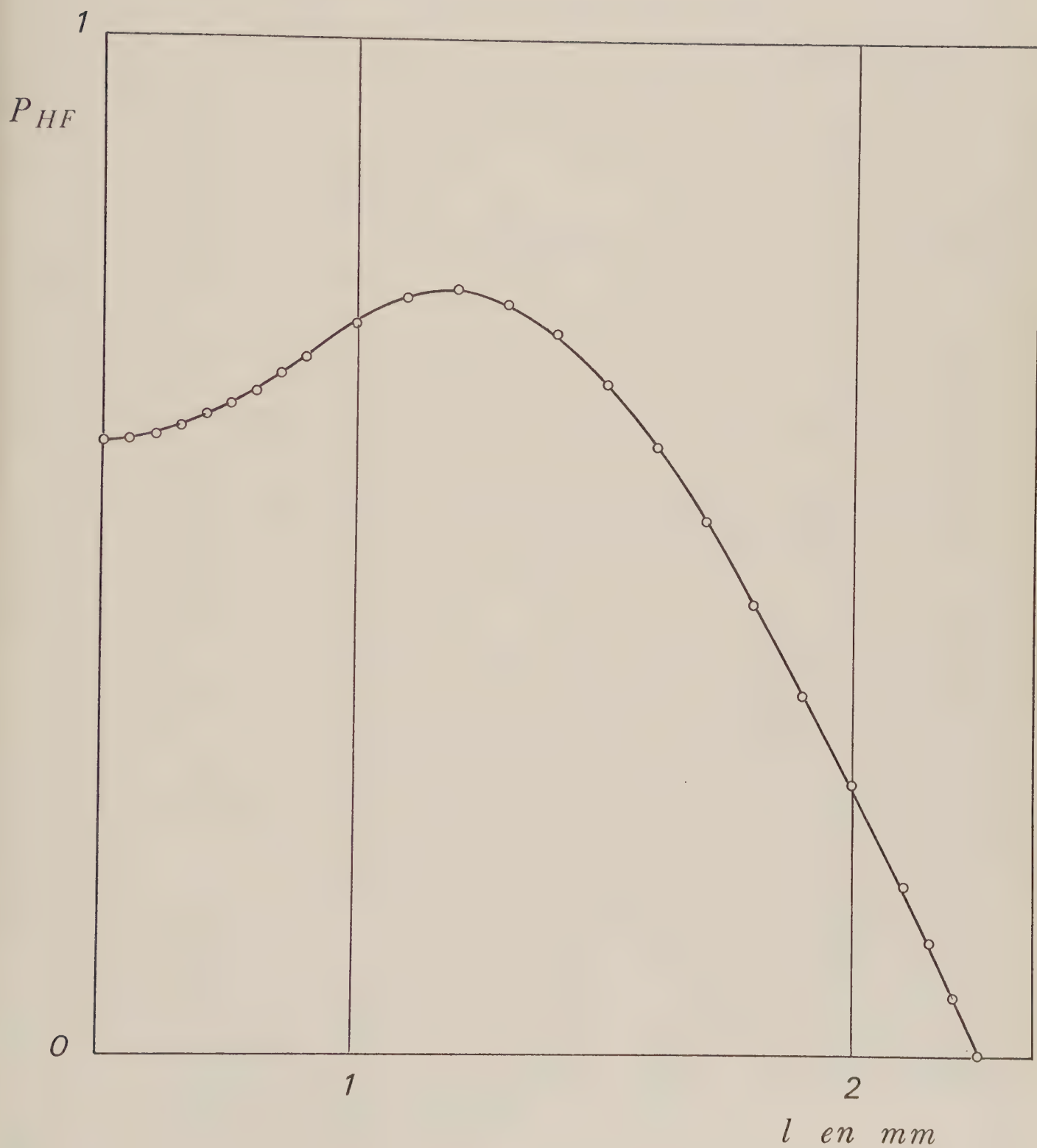


Figure 5-9 : Variation de la pression partielle de HF en fonction de la distance au centre de la flamme pour $T_o = 4000$ K à 5 mm d'altitude.

$$L = \int_0^{X_{10}} L_{\nu_0}^o(X) dX \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\nu}(X) d\nu \quad (5-37)$$

$$= \int_0^{X_{10}} S(X) L_{\nu_0}^o(X) dX \quad (5-38)$$

expression dans laquelle le profil de la raie n'a plus d'influence.

En utilisant les données et hypothèses définies ci-dessus (CH. V, II), le calcul de l'intensité d'une raie suivant la relation (5-38) ne dure que 0,01 s.

Les résultats ainsi obtenus ont été exploités en traçant les courbes qui donnent en fonction du nombre quantique J la valeur de l'intensité calculée pour un trajet optique donné, ce dernier étant déterminé par son altitude et la température T_0 au centre de la flamme. Deux de ces courbes relatives à l'altitude 1 mm sont représentées sur la figure (5-10). Pour chaque hauteur dans la flamme, nous avons fait varier la température T_0 entre 2000 et 4000 K et tracé le réseau des courbes correspondantes. On a pu alors en déduire les abaques de la figure (5-11) qui permettent à l'altitude considérée de déterminer la température T_0 qui correspond à l'égalité d'intensités observée entre deux raies données de la branche R.

On peut alors traduire l'influence du gradient de température de manière significative en traçant la courbe de la figure (5-12) qui représente la variation avec l'altitude de la température au centre de la flamme, pour un couple de raies d'égale intensité donné (ici $J=3$ et $J=11$). Les écarts importants obtenus (jusqu'à 400 K) montrent que ce phénomène ne peut être négligé.

2°- Etude expérimentale.

Le brûleur utilisé et les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé ont été décrites précédemment (CH. III, V).

a) Dispositif optique.

Nous nous sommes servis d'un spectrographe à réseau plan Bausch et Lomb de 300 t/mm blazé à 2μ . Chaque cliché enregistré sur plaque Kodak II N représentait l'image d'une tranche verticale de la flamme de 5 mm de hauteur et 0,05 mm de largeur. A l'aide de deux vis micrométriques permettant de produire, l'une un petit déplacement de la lentille focalisatrice dans le sens horizontal, l'autre un déplacement du brûleur dans le sens vertical, il nous a été possible de réaliser une exploration systématique de toute la flamme. La comparaison des densités optiques sur les clichés a été effectuée au moyen d'un microphotomètre Chalonge dont la hauteur de la fente d'entrée avait été choisie pour correspondre à une hauteur de 0,5 mm dans la flamme. L'utilisation des abaques précédemment calculés a ainsi permis de déterminer la température de rotation moyenne dans des zones de la flamme de hauteur 0,5 mm et de largeur 0,05 mm.

b) Résultats obtenus.

On a rassemblé dans le tableau 5-2 les températures T_0

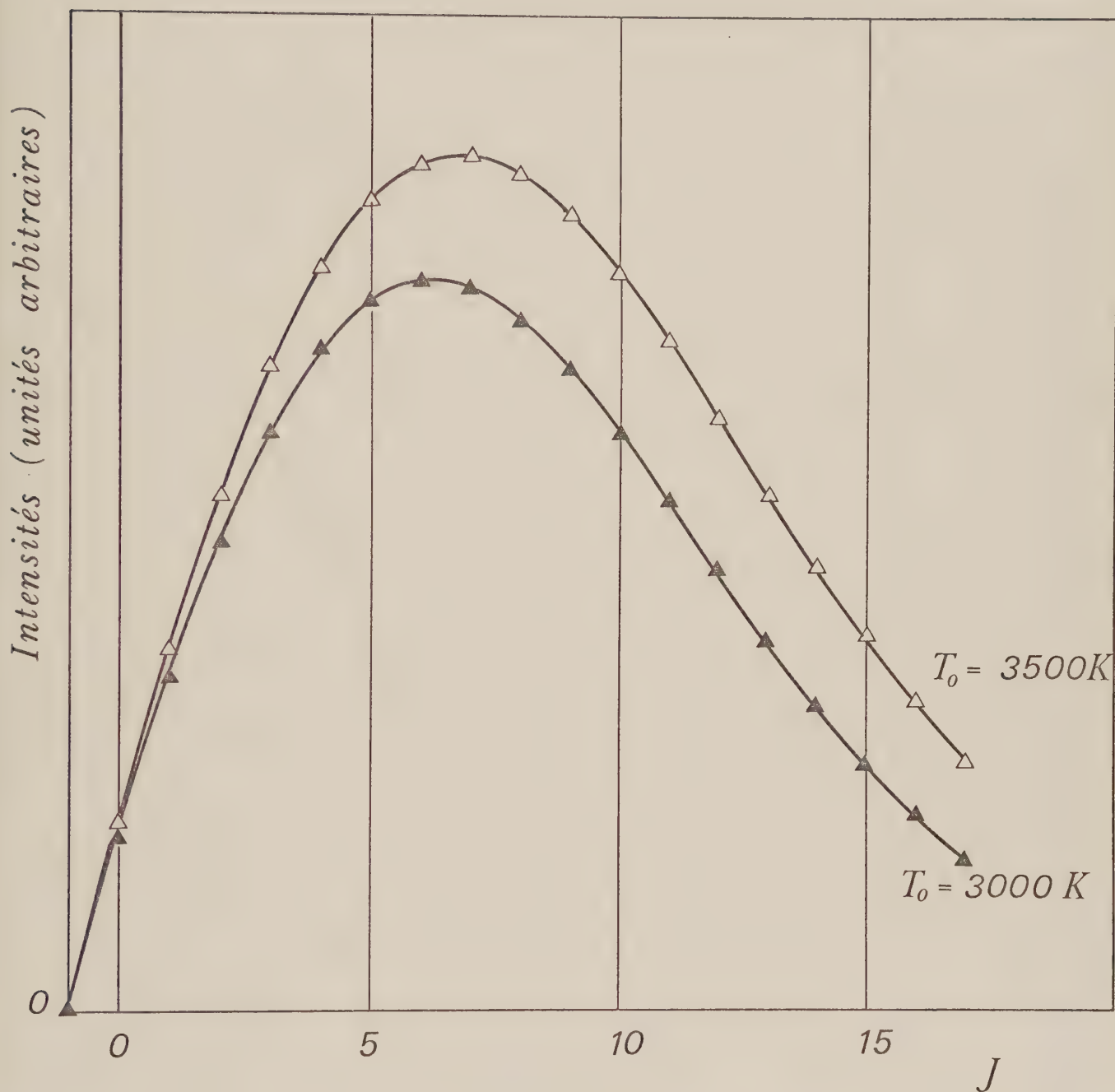


Figure 5-10 : Variation de l'intensité des raies R (3-0) en fonction du nombre quantique de rotation J à 1 mm d'altitude.

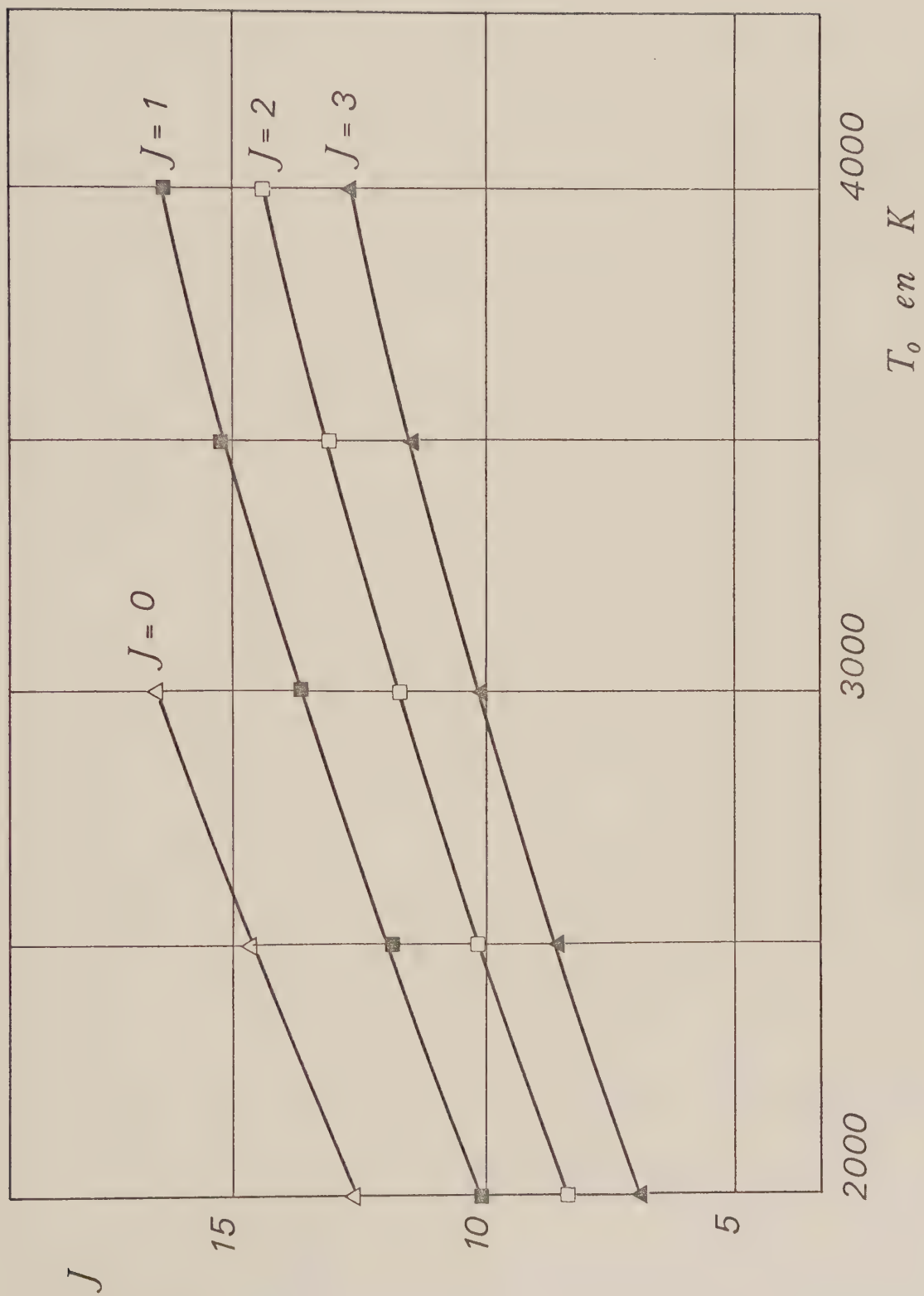


Figure 5-11 : Abaques relatifs à la bande 3-0 de HF à 1 mm d'altitude.

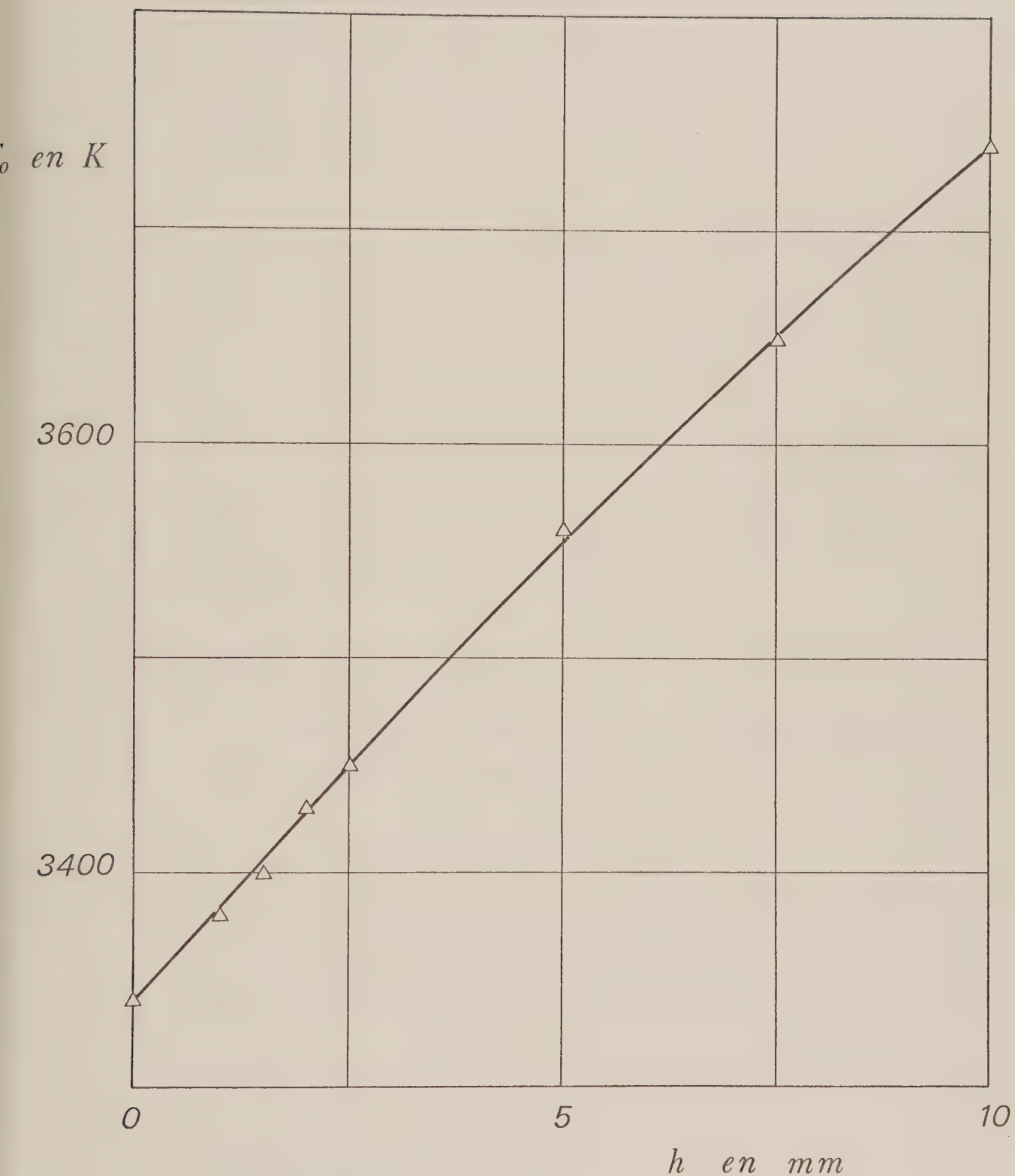


Figure 5-12 : Variation de la température T_0 en fonction de l'altitude lorsque les raies $J = 3$ et $J = 11$ ont même intensité.

mesurées en chaque point, l'incertitude sur chaque valeur étant de l'ordre de ± 100 K. Dans ce tableau, seule la tranche verticale centrale qui correspond aux hypothèses nécessaires à la détermination des abaques de la figure (5-11) doit être prise en considération.

On en a déduit le réseau des courbes isothermes tracé sur la figure (5-13). A titre de comparaison on a superposé sur la même figure le réseau d'isothermes obtenu en négligeant l'effet de gradient thermique (courbes en pointillé).

On constate que les isothermes sont très régulières et qu'il existe un gradient vertical de température important dans les premiers millimètres de la flamme tandis que la température varie beaucoup plus lentement au-delà.

IV - ETUDE DE LA BANDE 1-0.

1° - Définition et calculs relatifs à la méthode choisie pour la détermination de la température T_0 .

a) Calculs préliminaires.

Nous avons appliqué aux raies de la branche R de la bande 1-0 du système de vibration-rotation de HF la méthode déjà utilisée au chapitre précédent (CH. IV, III). Le tracé des

courbes $\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k)$ devait nous permettre

d'apprécier l'effet de l'auto-absorption et du gradient thermique par comparaison avec les droites que l'on obtient en l'absence de ces deux phénomènes. Nous avons, en outre, tenté d'exploiter

h(mm)							
	-1						+1
10							
	340		342		344		333
9							
	350		344		349		342
8							
	343		343		343		337
7							
	343		345		334		347
6							
	347		354		348		347
5							
	357		353	353	351	351	351
4							
	357	356	358	357	354	356	352
3							
	360	364	366	368	361	366	359
2							
	370	366	370	377	371	374	368
1							
	350	365	373	378	382	377	367
0							

Tableau 5-2 : Températures en K x 10

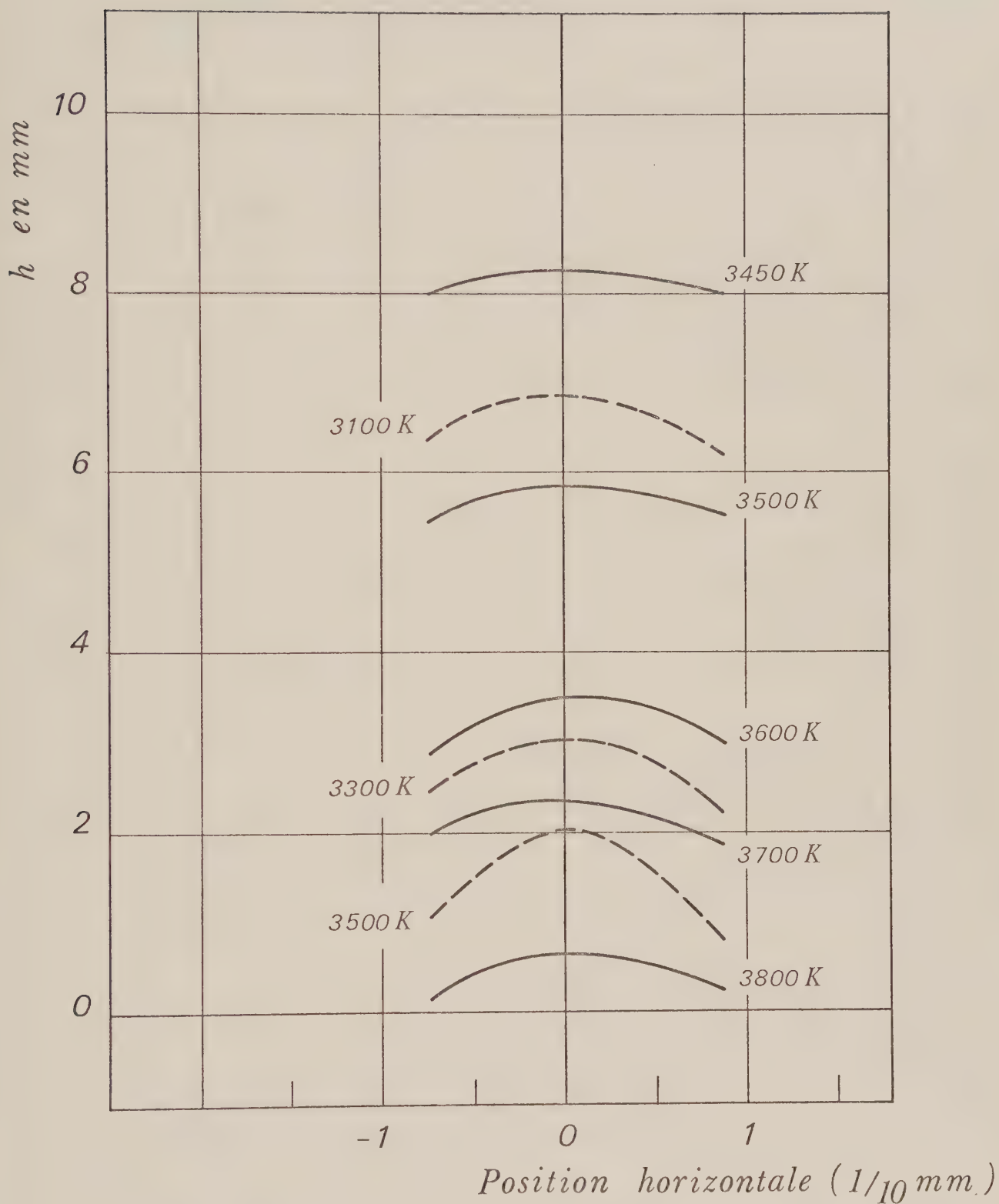


Figure 5-13 : Température de rotation de $\text{HF} (3-0)$:

— en tenant compte du gradient thermique,
 - - - sans tenir compte du gradient thermique.

ce réseau de courbes en vue de la détermination de la température de rotation T_0 de HF au centre de la flamme.

Les courbes ont été tracées en utilisant les données déterminées précédemment pour des températures T_0 variant par intervalles de 500 K de 2000 à 4000 K et pour des altitudes comprises entre 0 et 10 mm au-dessus de la buse du brûleur. Nous avons reproduit sur la figure (5-14), à titre d'exemple, celle que l'on obtient à l'altitude 5 mm pour une température au centre $T_0 = 3500$ K. Ces courbes ont été exploitées de la façon suivante :

a-1) La comparaison de la courbe de la figure (5-14) avec celles des figures (4-3), (4-4) et (4-5) montre que par suite de l'existence du gradient thermique, une partie très légèrement convexe se manifeste au-delà de $J = 13$, et ceci quelle que soit l'altitude.

Pour les nombres quantiques J inférieurs à 13, l'auto-absorption due aux valeurs élevées des forces de raie provoque une diminution de l'intensité, à laquelle correspond la partie concave de la courbe représentative. On peut distinguer dans cette zone :

- Une première partie curviligne pour $J \leq 6$.
- Une deuxième partie pratiquement rectiligne pour $6 < J < 13$ dont on désigne la pente par $-1/T'$. La grandeur T' ainsi définie est homogène à une température.

a-2) Des courbes analogues à celle de la figure (5-14) nous avons déduit les écarts $\Delta T = T' - T_0$. Ils sont représentés en fonction de l'altitude par les graphiques de la

figure (5-15) qui correspondent chacun à une valeur donnée de T_0 . En vue de l'exploitation expérimentale nous avons également tracé les abaques de la figure (5-16) qui établissent pour une altitude donnée la correspondance entre les valeurs de T' et de T_0 .

a-3) La correction ΔT est à toutes les altitudes maximale pour $T_0 = 3000$ K ; au-delà, elle diminue, d'abord assez peu pour les températures comprises entre 3000 et 3500 K (environ 100 K), puis de façon plus marquée de 3500 à 4000 K (environ 250 K). Ce phénomène est très néfaste en ce qui concerne la précision à attendre de la détermination expérimentale des températures T_0 . Afin de le mettre en évidence, nous avons tracé sur la figure (5-17) quelques courbes représentant à une altitude donnée la variation de l'incertitude relative $\delta T_0 / T_0$ en fonction de la température au centre de la flamme T_0 pour une incertitude $\delta T' / T'$ égale à 3 %.

b) Choix de la méthode expérimentale de détermination de T_0 .

Le domaine spectral accessible à l'expérience étant limité aux raies de nombre quantique $7 \leq J \leq 11$ (CH.V, IV, 2^ob), nous avons choisi d'exploiter les résultats expérimentaux en déterminant la valeur de T' d'après le tracé des courbes

$$\text{Log} \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k).$$
 Les abaques de la figure (5-16) nous ont ensuite permis de déterminer la valeur de T_0 correspondante.

2° - Etude expérimentale.

Pour pouvoir comparer les résultats fournis par l'étude des deux bandes 1-0 et 3-0 les essais, devaient être effectués

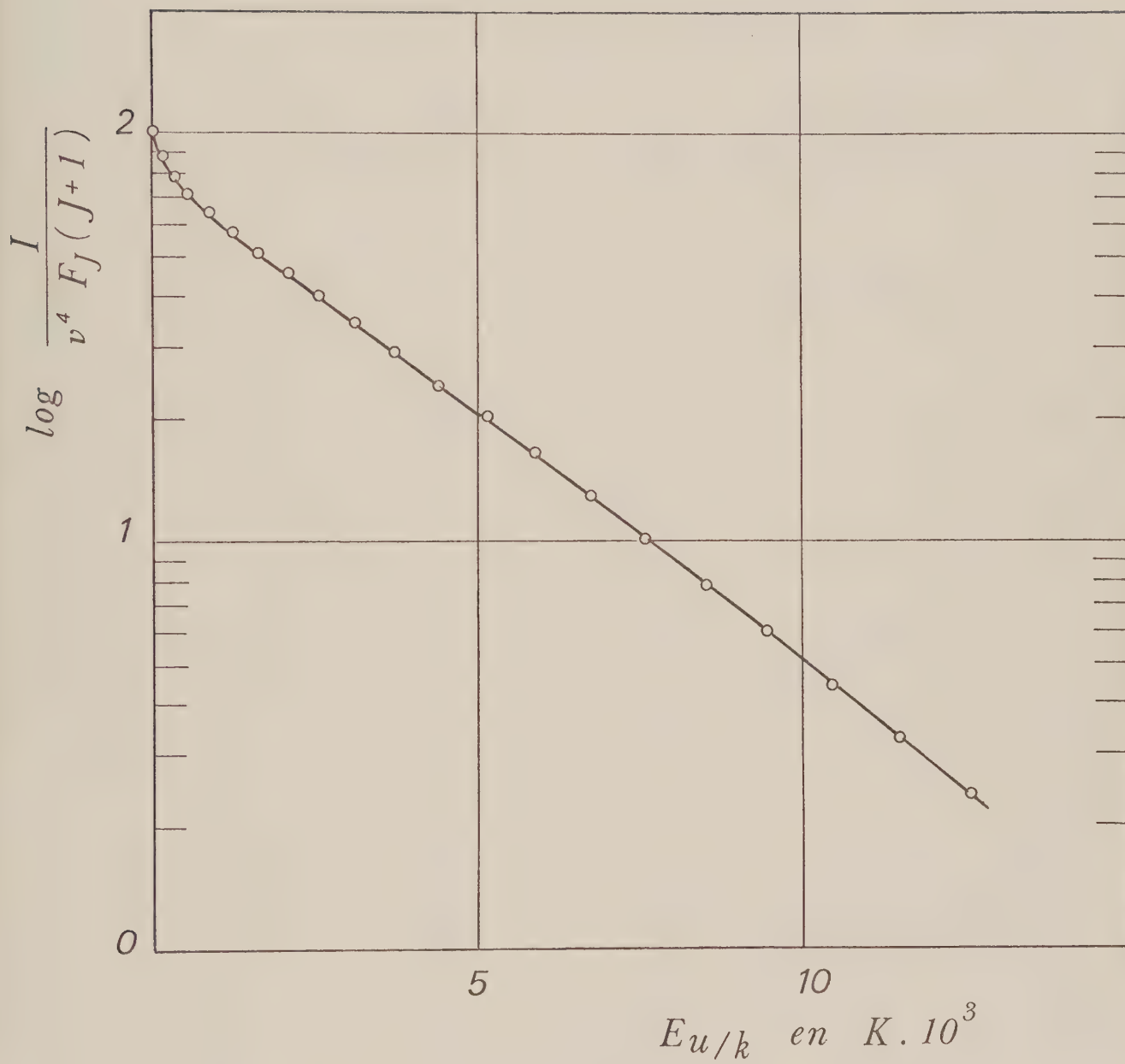


Figure 5-14 : Tracé relatif à l'altitude 5 mm pour $T_0 = 3500 \text{ K}$.

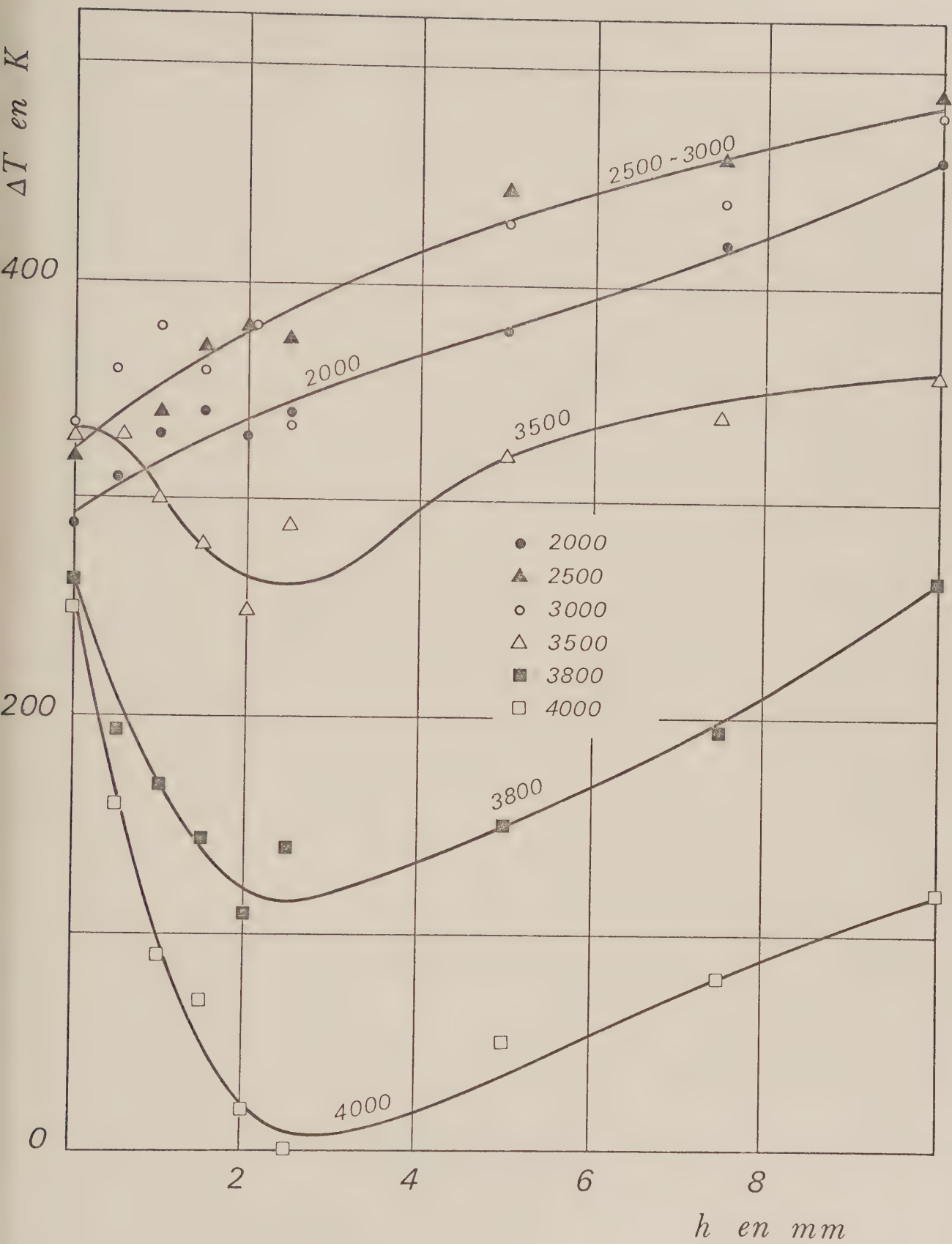


Figure 5-15 : Variation de $\Delta T = T' - T_0$ en fonction de l'altitude pour diverses valeurs de T_0 .

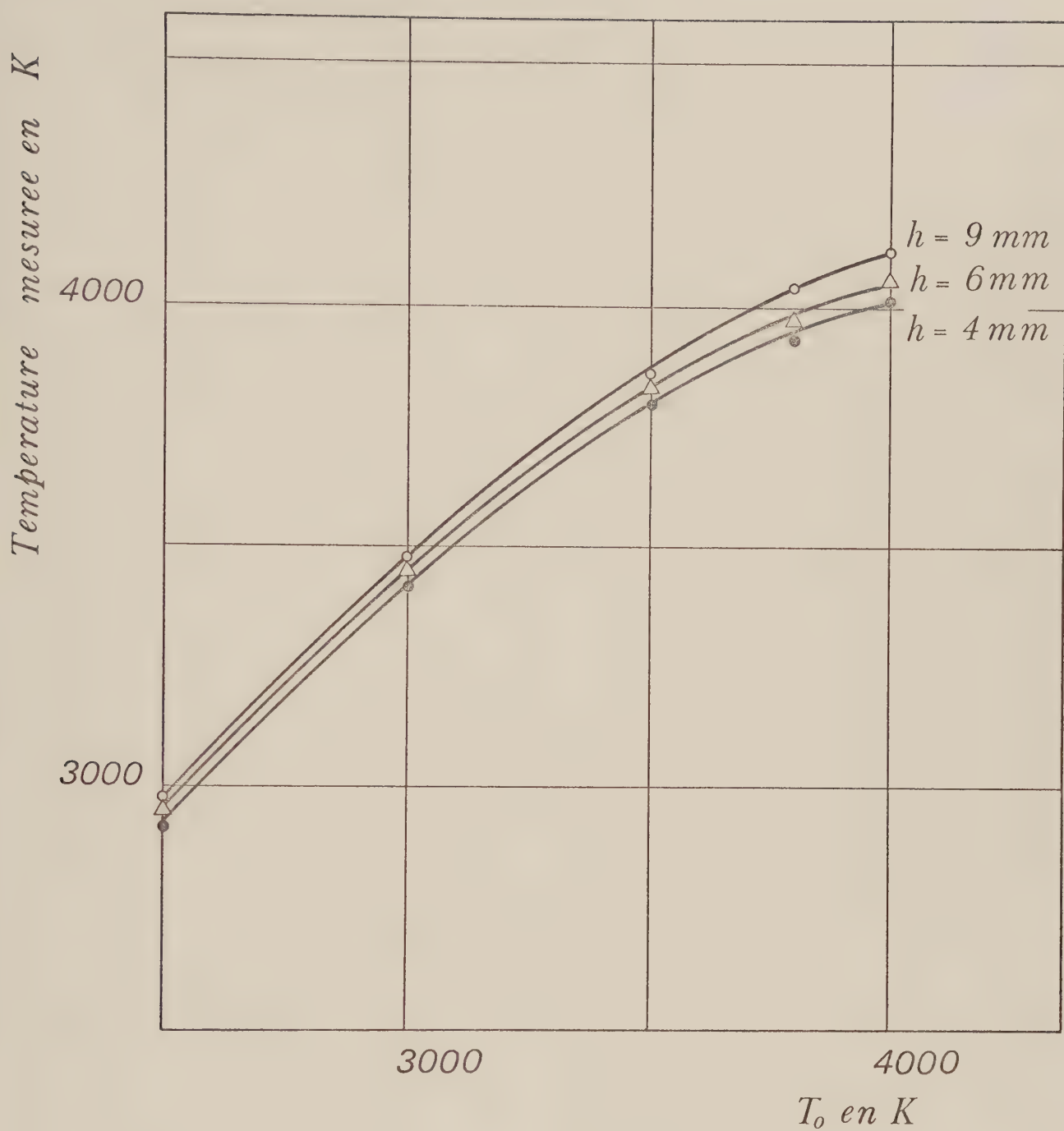


Figure 5-16 : Abaques relatifs à la bande 1-0 de HF pour diverses altitudes.

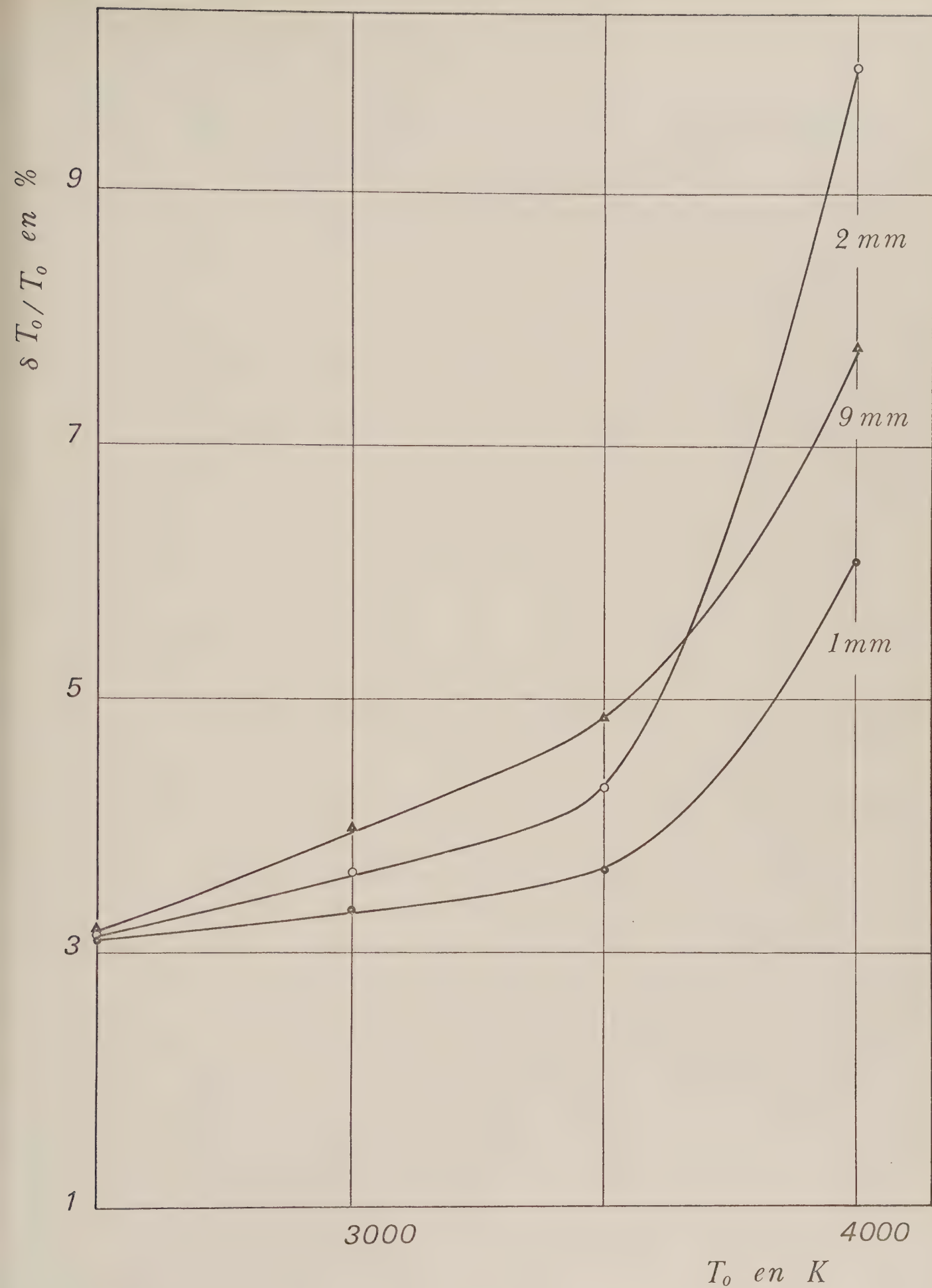


Figure 5-17 : Variation à diverses altitudes, de l'incertitude $\delta T_0 / T_0$ en fonction de T_0 pour $\delta T' / T' = 3 \%$.

sur la même flamme dans les deux cas. C'est celle décrite au paragraphe (CH. III, V) qui a été utilisée ici.

a) Dispositif optique.

Nous avons formé l'image de la flamme sur la fente d'entrée d'un monochromateur Hilger D. 259 à prisme de quartz, le faisceau incident étant modulé mécaniquement à la fréquence de 450 Hertz. Le récepteur utilisé était une cellule photorésistante au sulfure de plomb, refroidie à l'aide de la neige carbonique. La réponse, après amplification accordée sur la fréquence de modulation était enregistrée au moyen d'un millivoltmètre. Les signaux reçus correspondaient à des zones de la flamme de hauteur 0,5 mm et de largeur 0,05 mm comme lors de l'étude de la bande 3-0.

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons tracé les courbes
$$\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k)$$

en nous bornant aux mesures effectuées sur les raies de nombres quantiques $7 \leq J \leq 11$. En effet, les raies observées étant situées entre l'origine et l'arête de la branche R, on est limité au-delà de $J = 11$ par le faible pouvoir de résolution du monochromateur, tandis que les raies $J \leq 6$ sont superposées à celles de la branche R de la bande 2-1. Les courbes obtenues sont assimilables à des droites dans les limites de précision des mesures expérimentales ; quatre d'entre elles, qui correspondent à l'altitude 1 mm, sont représentées sur la figure (5-18). Les températures T' qui ont été déduites de ces tracés sont rassemblées dans le tableau 5-3.

h (mm)																
9		375	389	378	378	360	360									
8																
7																
6		361	360	387	394	360	335									
5																
4	354	380	382	393	391	380	337	300								
3	351	388	397		382	353	326	294								
2	321	387	389	404	382	394	382	349	292	222						
1	350	361	406	415	414	372	379	417	334	262						
0	341	400	398	411	394	423	417	347	312	197						
		-0,5			0			+0,5								

Position horizontale en mm.

Tableau 5-3 : Températures T' en $K \times 10$.

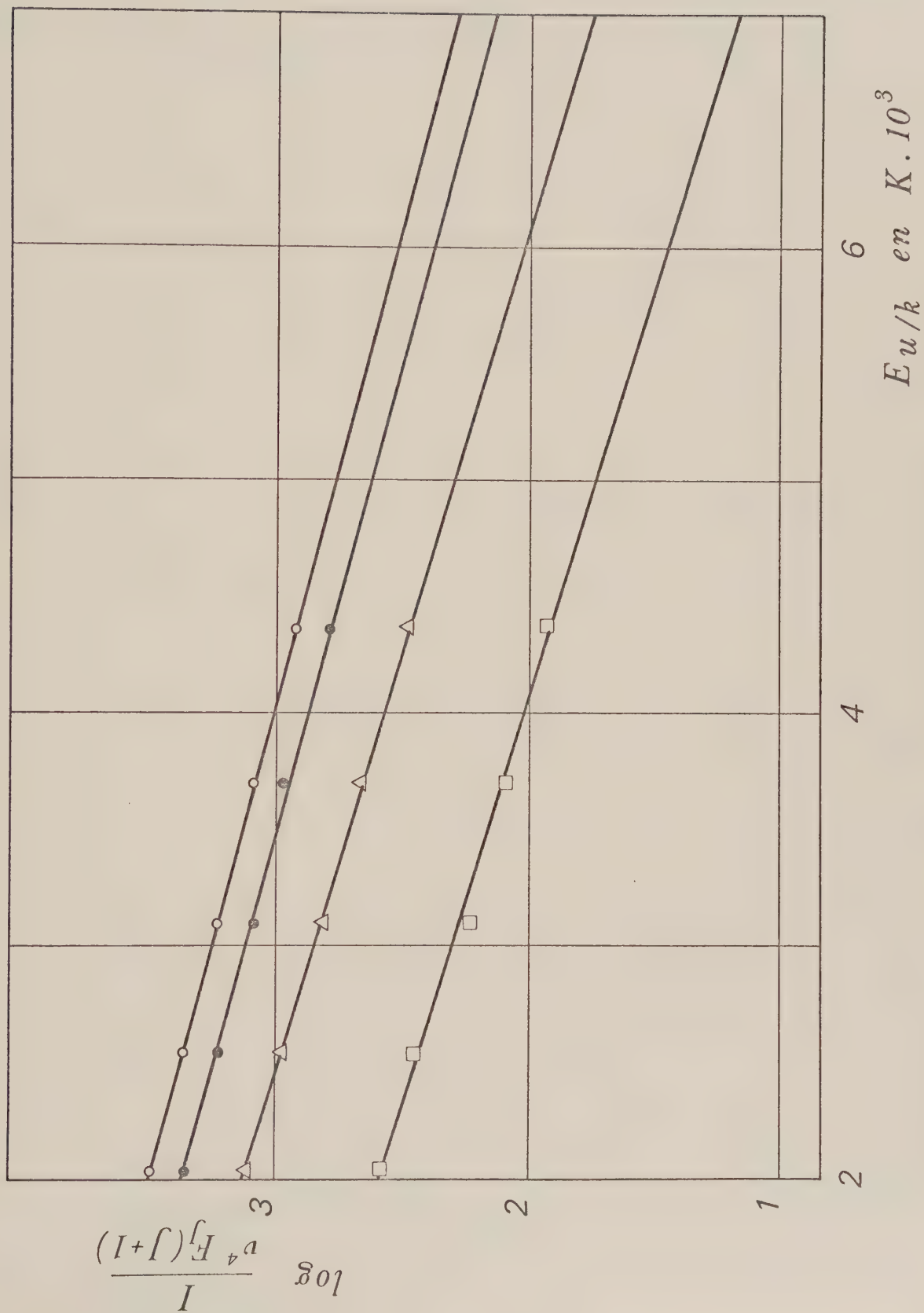


Figure 5-18 : Tracé expérimental relatif à l'altitude 1 mm.

En ne tenant compte, pour chaque altitude, que des résultats relatifs à la zone la plus chaude de la flamme (condition imposée par le choix du mélange stoechiométrique dans le calcul des intensités), nous avons pu tracer sur la figure (5-19) :

- le fuseau n°1 qui représente, dans les limites d'incertitude définies par la largeur du fuseau, les températures T_0 que l'on déduit des températures T' ci-dessus au moyen des abaques analogues à ceux de la figure (5-16). Il faut noter toutefois que pour l'altitude 0, les résultats ont été traités au moyen de la courbe de la figure (4-6) qui a été tracée dans le cas d'un trajet optique isotherme.

- le fuseau n°2 qui représente les valeurs de T_0 déterminées par la méthode d'isointensité appliquée à la bande 3-0, en tenant compte des limites de précision des mesures, soit ± 100 K.

c) Discussion des résultats.

Les résultats obtenus dans l'étude précédente montrent que :

- les courbes expérimentales $\text{Log} \frac{I}{v^4 F_J (J+1)} = f(E_u/k)$

sont des droites dans l'intervalle $7 \leq J \leq 11$ à la précision des mesures près. Ce fait est en bon accord avec l'étude théorique initiale (Cf. figure 5-14) et justifie le procédé de détermination de T' qui a été employé.

- Conformément à l'étude du paragraphe (IV 1° a-3) concernant la variation de l'erreur relative $\delta T_0/T_0$ en fonction de l'altitude et de la température T_0 , l'erreur absolue sur les valeurs de T_0 ainsi déterminées est plus importante au bas qu'au sommet de la flamme.

V - CONCLUSIONS.

Pour faire apparaître plus nettement l'influence de l'auto-absorption et du gradient thermique dans la détermination de la température d'une flamme comme la flamme fluorhydrogène étudiée dans ce travail, nous avons représenté sur la figure (5-20) les fuseaux que l'on obtiendrait si l'on ne tenait pas compte de ces deux effets :

- le fuseau n°3 représente la température T' que l'on déduit de l'étude de la bande 1-0 par le tracé des droites expérimentales de la figure (5-18). Si nous avons négligé les deux effets ci-dessus, nous aurions confondu ces droites avec celles qui sont représentées par la relation

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = - \frac{E_u}{kT}.$$
 La température T' aurait alors été considérée comme la température de rotation de HF.

- Le fuseau n°4 représente la température T_0 que l'on obtient en appliquant la méthode d'isointensité à la bande 3-0 en se servant à cette fin des abaques relatifs à l'altitude 0, ce qui revient à considérer le milieu émetteur comme isotherme.

En comparant les figures (5-19) et (5-20) on constate donc que même si la précision limitée des mesures ne permet pas d'apporter une confirmation expérimentale certaine à la méthode de correction utilisée pour tenir compte des effets d'auto-absorption et de gradient thermique, il est hors de doute qu'on ne peut pas négliger ces deux phénomènes lors de la détermination de la température de rotation de HF dans la flamme hydrogène-fluor. Ce résultat s'applique de façon

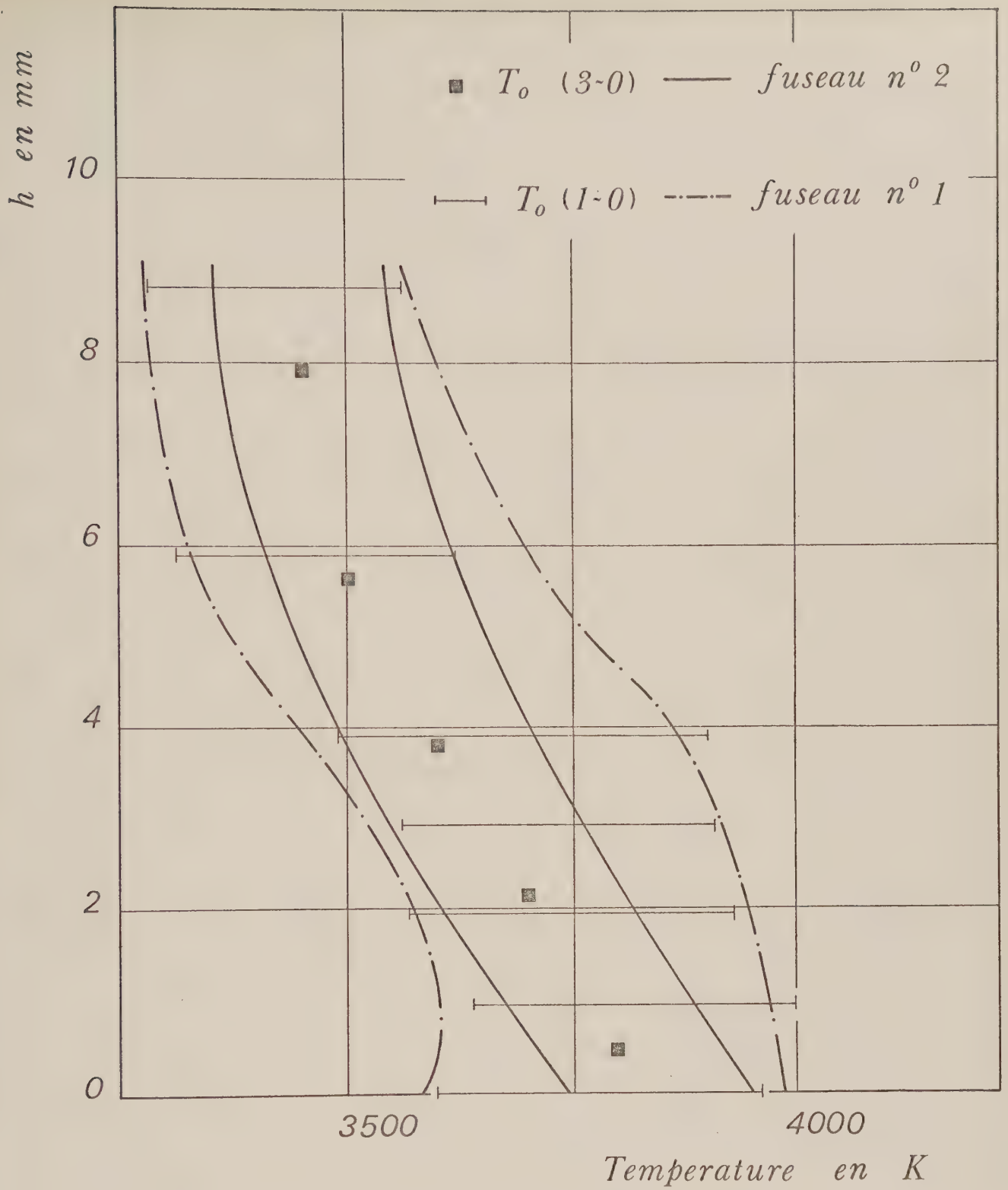


Figure 5-19 : Température de la tranche centrale de la flamme déterminée en tenant compte de l'auto-absorption et du gradient thermique.

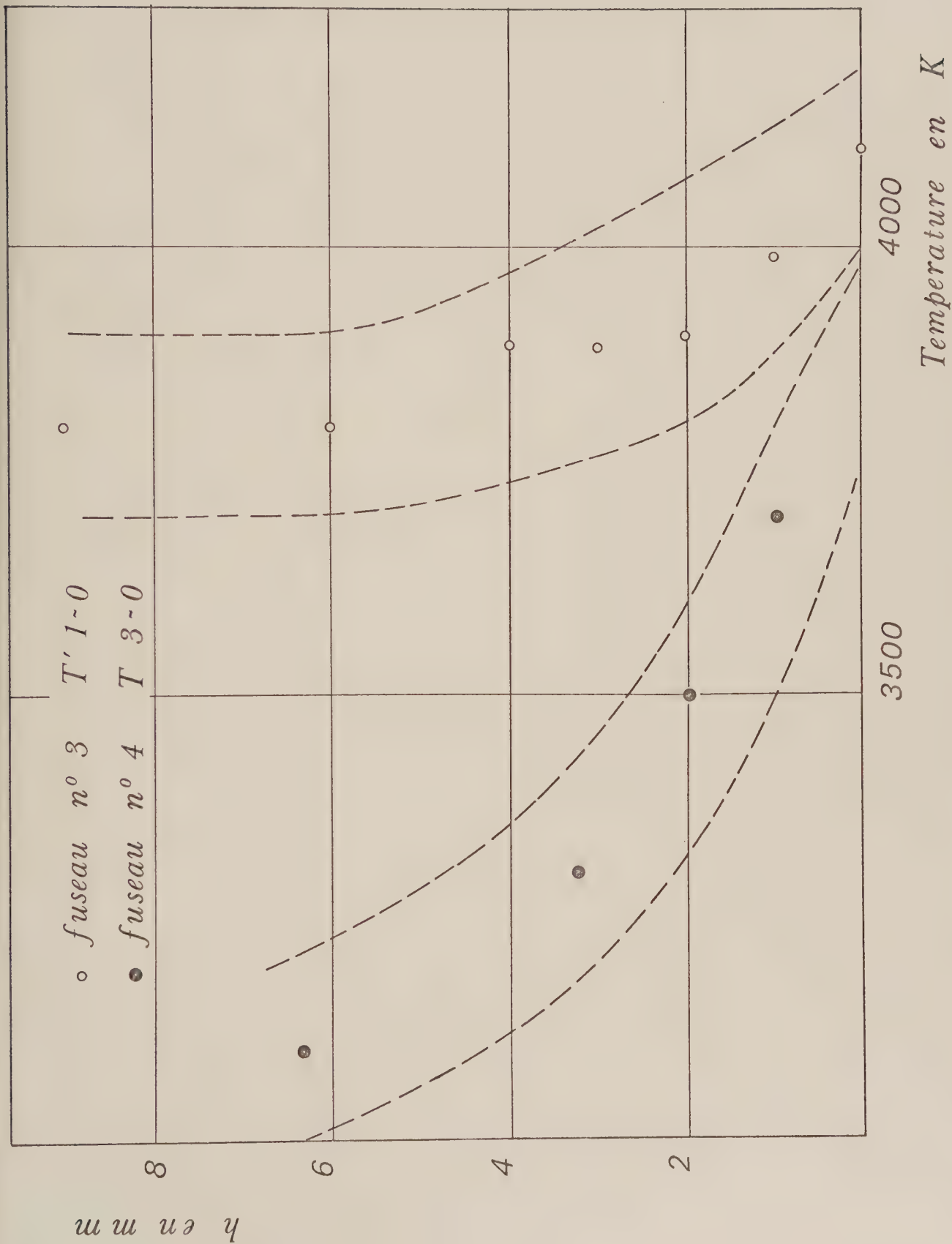


Figure 5-20 : Température de la tranche centrale de la flamme déterminée en négligeant l'auto-absorption et le gradient thermique.

plus générale à toute molécule qui, telle que HF existe en quantité appréciable le long d'un trajet optique non isotherme.

Il faut enfin noter que la température maximale ainsi obtenue $3850 \pm 100 \text{ K}$ est légèrement inférieure à la température théorique déterminée dans le Chapitre I, soit 4004 K .

CHAPITRE VI

MESURE SPECTROSCOPIQUE DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME METHANE-FLUOR.

INTRODUCTION.

A la suite des résultats intéressants obtenus avec une flamme hydrogène-fluor en ce qui concerne l'influence de l'auto-absorption et du gradient thermique sur l'intensité des raies, il nous a semblé utile de les confirmer en opérant avec une autre flamme telle que méthane-fluor que nous avons déjà étudiée du point de vue thermodynamique ^{/9/} et qui présente sur la flamme hydrogène-fluor les avantages suivants :

1°- La réactivité plus faible du méthane autorise des vitesses des gaz moins élevées à la sortie de la buse du brûleur. Il en résulte que, pour un même débit de fluor (limité par la capacité réduite des bouteilles), on peut réaliser une buse de section plus importante, ce qui a pour effet en augmentant le trajet optique d'émission d'accroître à la fois l'intensité des raies et l'influence de l'auto-absorption.

2°- La présence dans cette flamme du radical CN permet une mesure de la température de rotation à l'aide du spectre de ce composé dont la population reste très faible et décroît très vite avec la température. Les résultats correspondants ne dépendent donc pas du gradient thermique et l'effet d'auto-absorption n'intervient pas. Cette mesure servira donc de point de comparaison avec les mesures effectuées sur la molécule HF.

I - LE BRULEUR.

Il s'agit d'un brûleur à flamme plate de diffusion réalisé en laiton et représenté en coupe sur la figure (6-1). La composition du mélange stoechiométrique étant $\text{CH}_4 + 2 \text{F}_2$, nous avons adopté des sections rectangulaires pour les orifices d'arrivée des gaz ($0,1 \times 3 \text{ mm}^2$ pour le méthane et $0,2 \times 3 \text{ mm}^2$ pour le fluor) de façon à avoir pour les deux gaz des vitesses de sortie identiques. Ceci limite au maximum l'amplitude des turbulences à leur contact.

La pyrolyse du méthane qui intervient aux premiers stades de la réaction, produit un dépôt de carbone que nous avons pu éliminer, d'une part en séparant les orifices d'arrivée des gaz par deux cales biseautées en nickel ayant chacune pour épaisseur 0,5 mm, ce qui supprime tout contact du carbone avec la surface de la buse; et d'autre part en adoptant des débits suffisamment élevés. On a établi un compromis entre la faible quantité de fluor dont on dispose et les vitesses de sortie nécessaires pour éviter tout dépôt de carbone ; en définitive, les débits choisis étaient de 100 l/h pour le fluor et de 50 l/h pour le méthane.

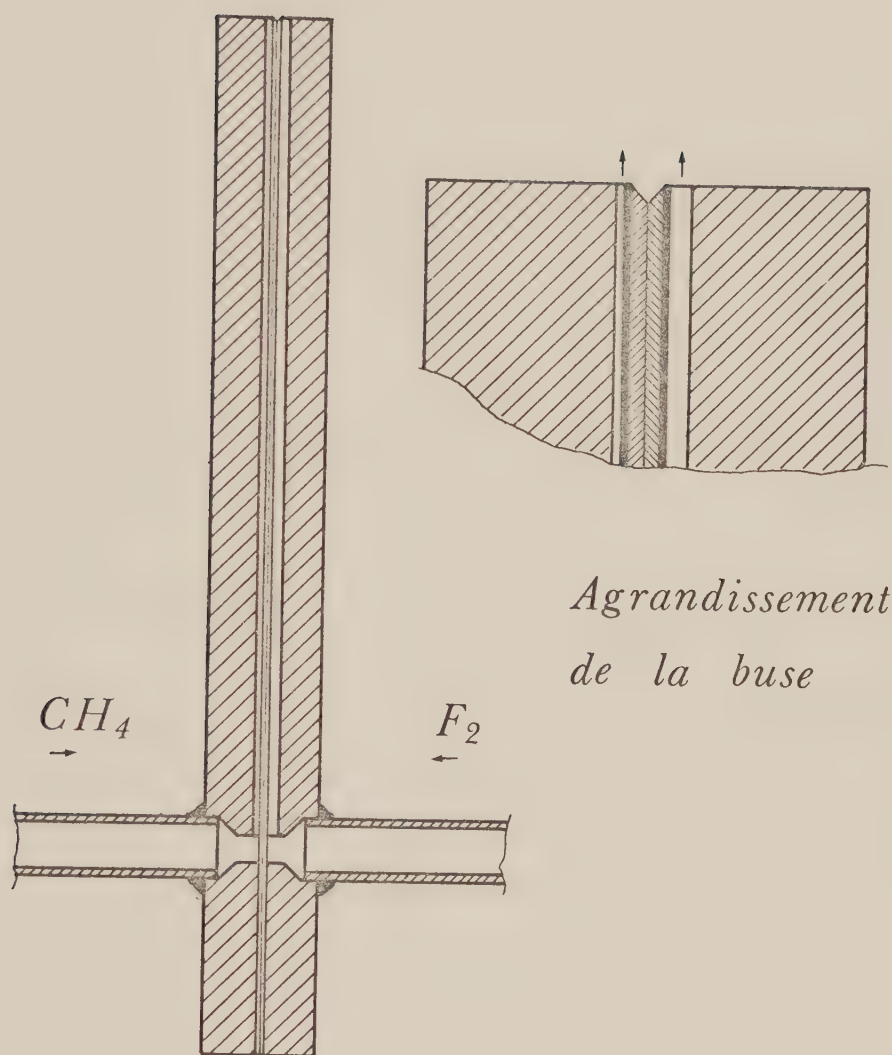


Figure 6-1 : Schéma du brûleur méthane-fluor.

II - TEMPERATURE DE ROTATION DE CN.

1°- Dispositif expérimental.

Nous avons enregistré le système violet $2 \Sigma^+ - 2 \Sigma^+$ de CN sur plaques Kodak B 10 au moyen d'un spectrographe à réseau plan Bausch et Lomb blazé à $1,4 \mu$. En travaillant dans le 3e ordre, nous avons alors une résolution de 8.500. Chaque cliché représentait l'image d'une tranche verticale de la flamme de 0,05 mm de largeur et de 5 mm de hauteur. Nous avons ensuite réalisé une mesure point par point en déterminant le noircissement de ces clichés, à l'aide d'un densitomètre Huet couplé avec un enregistreur Honeywell et dont la hauteur de la fente d'entrée correspondait à une hauteur de flamme de 0,5 mm.

2°- Résultats.

Nous avons appliqué la méthode d'isointensité aux raies des branches P et R de la bande 0-1 du système violet de CN ($\lambda = 4216 \text{ \AA}$) en utilisant des abaques établis par J. JANIN et A. BOUVIER ^{/17/}. Les valeurs moyennes des températures de rotation déduites des mesures effectuées dans les différentes régions de la flamme nous ont permis de tracer les courbes isothermes de la figure (6-2). Pour établir des comparaisons avec les mesures postérieures effectuées avec le spectre de HF, nous avons représenté sur la figure (6-3) la variation de la température de rotation de CN en fonction de l'altitude au centre de la flamme.

Ces isothermes, voisines de celles que nous avons obtenues avec un brûleur très peu différent ^{/9/}, donnent une température maximale de $3750 \pm 50 \text{ K}$, en excellent accord avec celle fournie par les calculs thermodynamiques (3751 K). On en conclut donc

que l'équilibre de Boltzmann des niveaux de rotation de CN est bien atteint.

On constate, d'autre part, que la zone de température maximale est très élevée, contrairement à ce qui a été observé pour la flamme hydrogène-fluor ^{/55/}. Le maximum n'est atteint qu'à partir de 8 mm au-dessus du niveau de la buse, ce qui est dû sans doute à la vitesse de diffusion et à la réactivité du méthane qui sont toutes deux plus faibles que celles de l'hydrogène.

III - TEMPERATURE DE ROTATION DE HF.

Nous avons réalisé pour la flamme méthane-fluor la même étude que pour la flamme fluor-hydrogène ^{/55/}. Nous nous y référerons pour les calculs théoriques et adopterons les mêmes notations. Nous avons essayé de déterminer la température de rotation de la molécule HF à l'aide des deux bandes 1-0 et 3-0, du système de vibration-rotation. Dans les deux cas, nous avons comparé pour un certain nombre de raies les intensités calculées aux valeurs mesurées.

1° - Etude de la bande 3-0.

L'auto-absorption étant négligeable pour cette bande ^{/55/}, on a donc des raies "faibles" pour lesquelles la luminance L s'exprime par la relation (5-38).

a) Données nécessaires au calcul de L .

Les valeurs des forces de raie $S(X)$ sont celles fournies par MEREDITH et KENT ^{/28/}. Ces dernières ainsi que la luminance du corps noir $L_{v_o}^o$ sont fonctions de la température; il nous a donc fallu déterminer tout au long du trajet

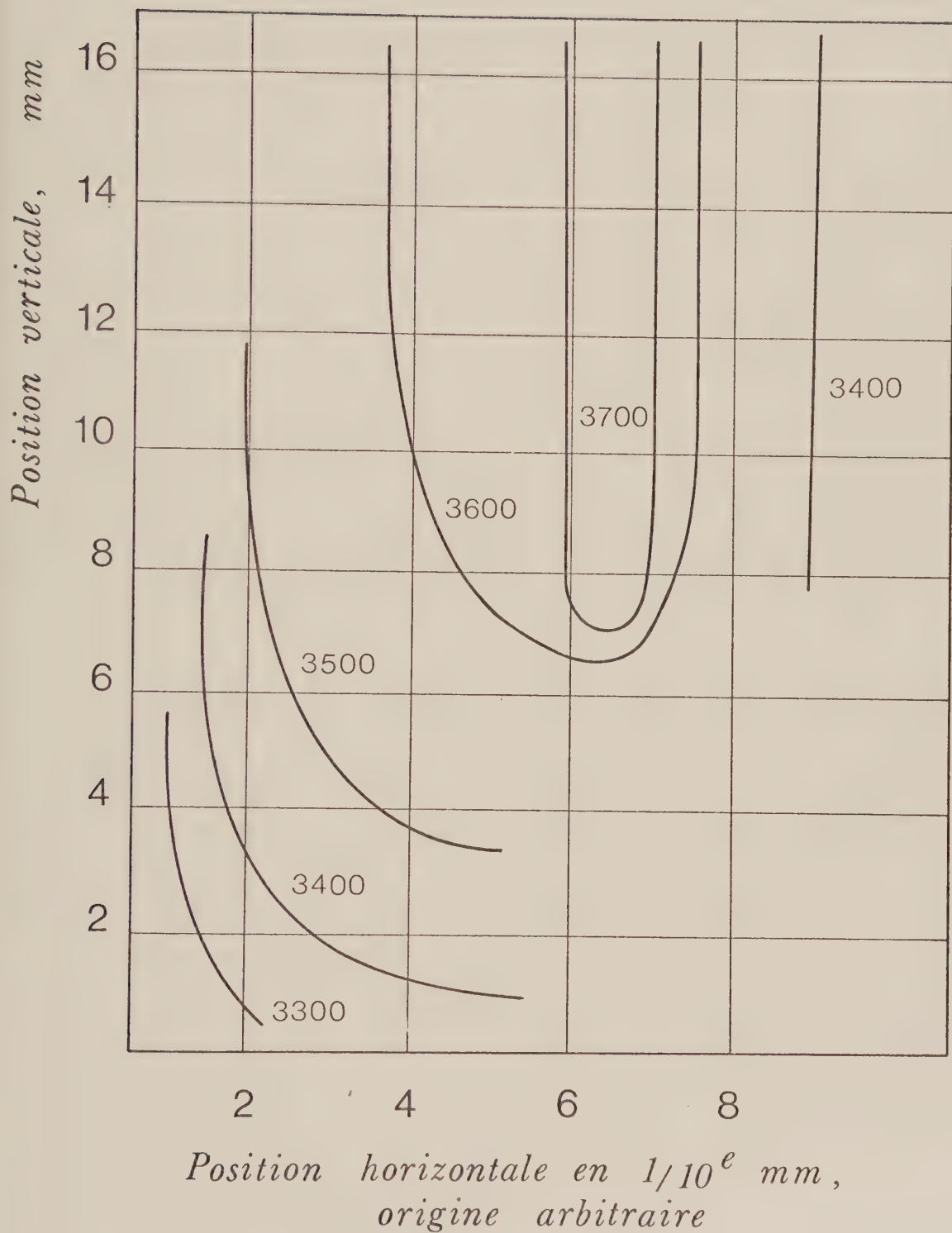


Figure 6-2 : Température de rotation de CN.

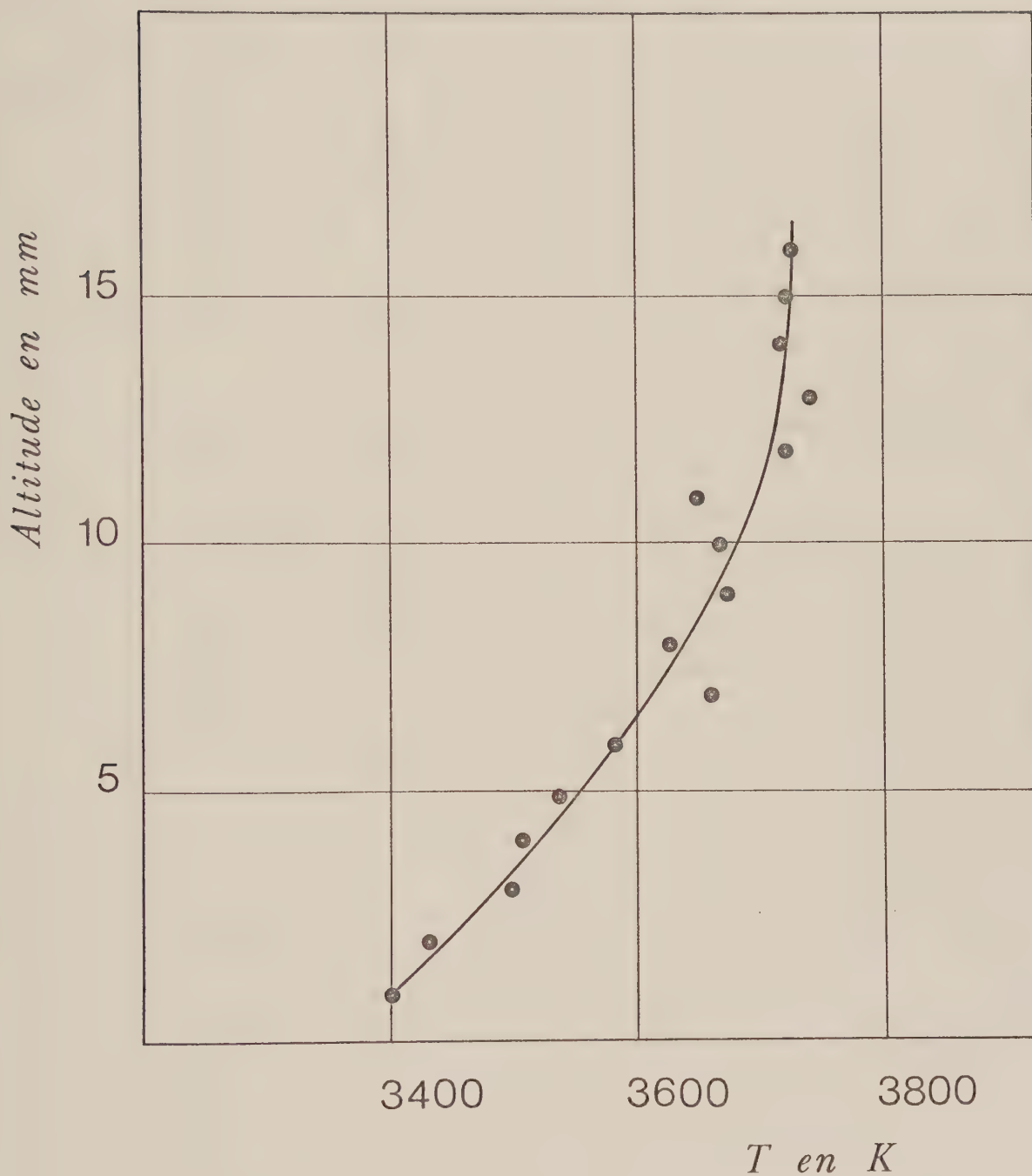


Figure 6-3 : Variation de la température de rotation de CN au centre de la flamme en fonction de l'altitude.

optique d'émission la loi de décroissance de la température. De même, la connaissance de la variation de la pression partielle p de HF est nécessaire au calcul de l'épaisseur optique, qui est donnée par la relation :

$$dX = p \cdot dl$$

où l est la longueur géométrique.

a-1) Loi de variation de la température.

Il s'agit de déterminer les dimensions de la zone centrale de la flamme et celles de la zone de dilution avec l'air ambiant suivant la direction de l'axe de visée.

Le bord extérieur de la zone de dilution a été obtenu par mesure directe avec un thermocouple chromel-alumel. Pour réaliser un déplacement précis du thermocouple le long de cette zone, on l'avait monté sur un support, que l'on déplaçait verticalement et horizontalement grâce à deux vis micrométriques.

Nous n'avons pas pu distinguer par observation directe la zone centrale de la zone de dilution, à cause de l'émission thermique importante des particules de carbone dans des régions où la température était nettement plus basse que celle de la zone centrale. Nous avons pu toutefois remédier à cette difficulté en photographiant la flamme à travers un filtre ne laissant passer que les radiations de longueurs d'onde inférieures à $4500 \text{ \AA}$. Le spectre est alors presque uniquement constitué par le système violet de CN dont la concentration diminue très rapidement avec la température; son intensité n'est donc importante que dans la zone centrale de la flamme, ce qui permet de la délimiter.

Le profil de la flamme ainsi obtenu est représenté sur la figure (6-4).

De même que pour la flamme fluor-hydrogène (CH. V, II, 2°-) nous avons admis les relations (5-28) et (5-29) qui expriment que la température reste constante dans l'intervalle $[-r, +r]$ et qu'elle décroît suivant une loi parabolique dans l'intervalle $[r, R]$.

a-2) Détermination de la loi de variation des pressions partielles de HF.

Nous avons calculé la pression partielle de HF dans la région de la flamme où les rapports entre les nombres d'atomes-grammes de carbone, fluor et hydrogène qui y sont présents, sont définis par la composition du mélange stoechiométrique qui correspond à la réaction :



réaction qui fixe également le rapport des débits de fluor et de méthane. La zone considérée est située pratiquement dans le plan vertical séparant les deux cales de nickel du brûleur. Ainsi, les calculs ne pourront-ils s'appliquer qu'à cette seule région très étroite de la flamme.

En l'absence de dilution avec l'air ambiant, nous avons calculé la pression partielle $P(T)$ de HF d'après le schéma n°1 proposé précédemment (CH. I, III, 2°- b) jusqu'à 4000 K, la valeur de $P(T)$ est suffisamment élevée pour que le cycle 2 soit convergent. Pour des températures supérieures à 4400 K, l'hypothèse initiale adoptée dans ce cycle : $P_{\text{HF}} \gg P_{\text{H}}$, est

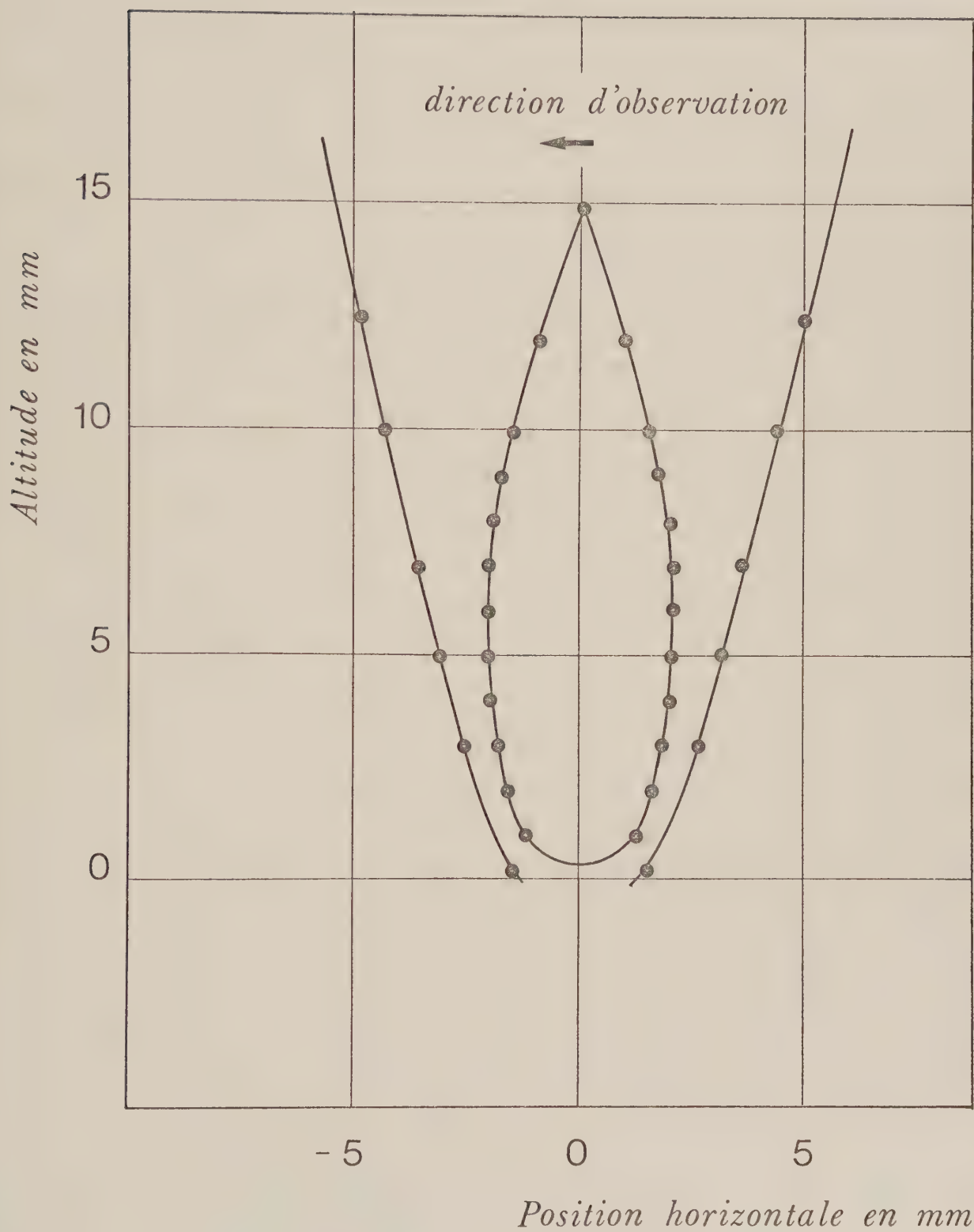


Figure 6-4 : Profil de la flamme méthane-fluor.

totalelement inexacte ; au contraire P_{HF} est très inférieur à P_H , aussi avons-nous alors utilisé le cycle 2' ci-après. Enfin, pour des températures comprises entre 4200 et 4400 K, les pressions partielles P_{HF} et P_H sont voisines et on ne peut obtenir un cycle convergent qu'en remplaçant l'hypothèse initiale $P_{HF} = 0$ du cycle 2' par $P_{HF} = n_H/2$. Les variations avec la température de la pression partielle de l'acide fluorhydrique ainsi calculée sont représentées par le graphique de la figure (6-5).

En admettant que la loi de dilution avec l'air ambiant est de forme parabolique, la pression partielle de HF dans la flamme est alors déterminée par les relations :

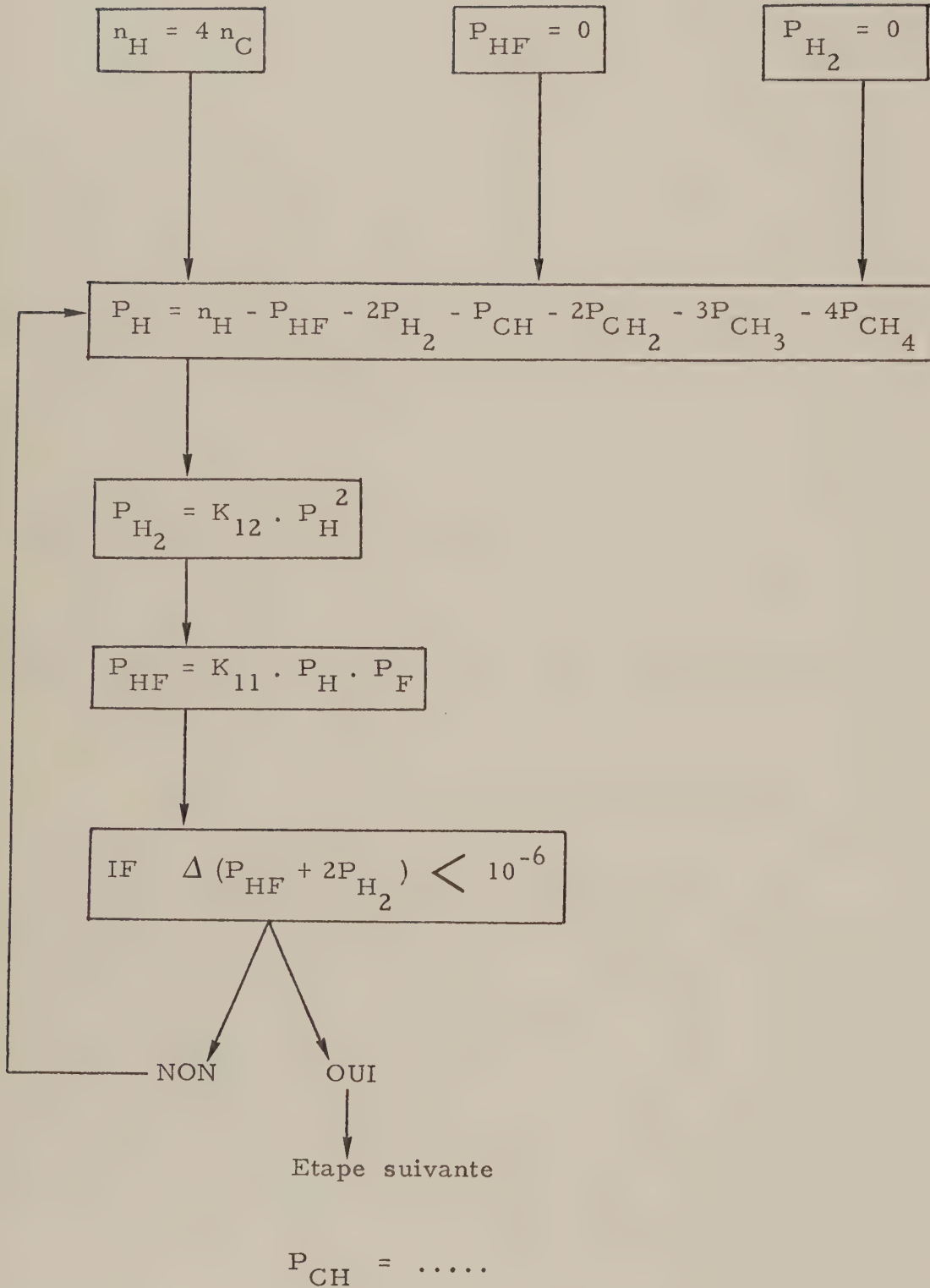
$$p = p(T) \quad \text{pour} \quad |l| \leq r \quad (6-1)$$

$$p = p(T) \left[1 - \left(\frac{l - r}{R - r} \right) \right]^2 \quad \text{pour} \quad r < |l| < R \quad (6-2)$$

b) Calcul des intensités.

Nous avons intégré numériquement l'équation (5-38) pour les raies de la branche R de la bande 3-0 pour diverses altitudes dans la flamme. En vue de l'exploitation des résultats expérimentaux par la méthode d'isointensité nous avons fait tracer pour chaque altitude les abaques de la figure (6-6) grâce auxquels on détermine T_0 pour une isointensité observée entre deux raies de la branche R. Ces deux opérations ont été réalisées sur l'ordinateur CDC 3600 et le traceur Benson du C.I.R.C.E. d'Orsay.

En raison du gradient thermique, qui varie avec l'altitude l'isointensité n'est pas réalisée avec le même couple de raies



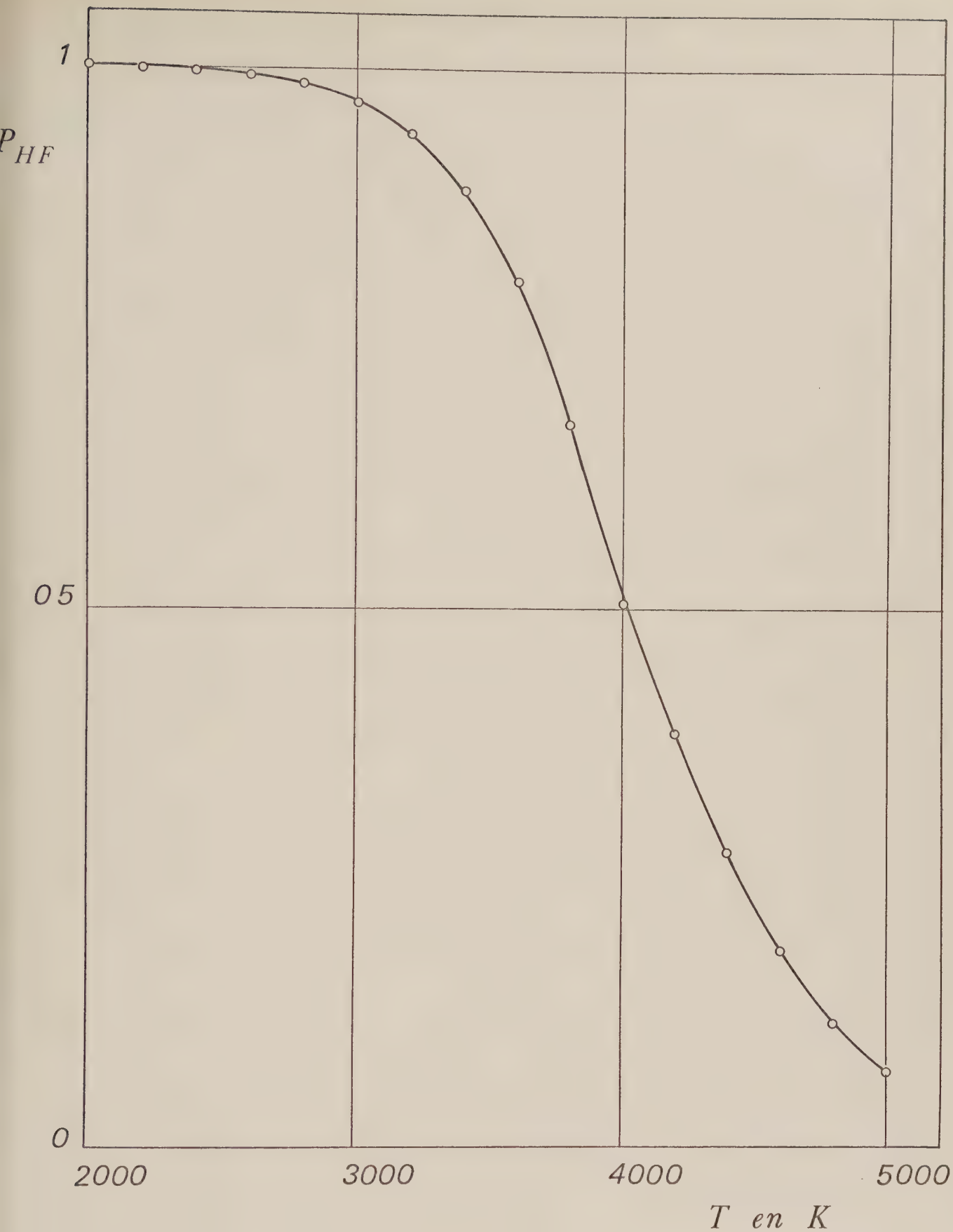


Figure 6-5 : Variation de la pression partielle de HF en fonction de la température.

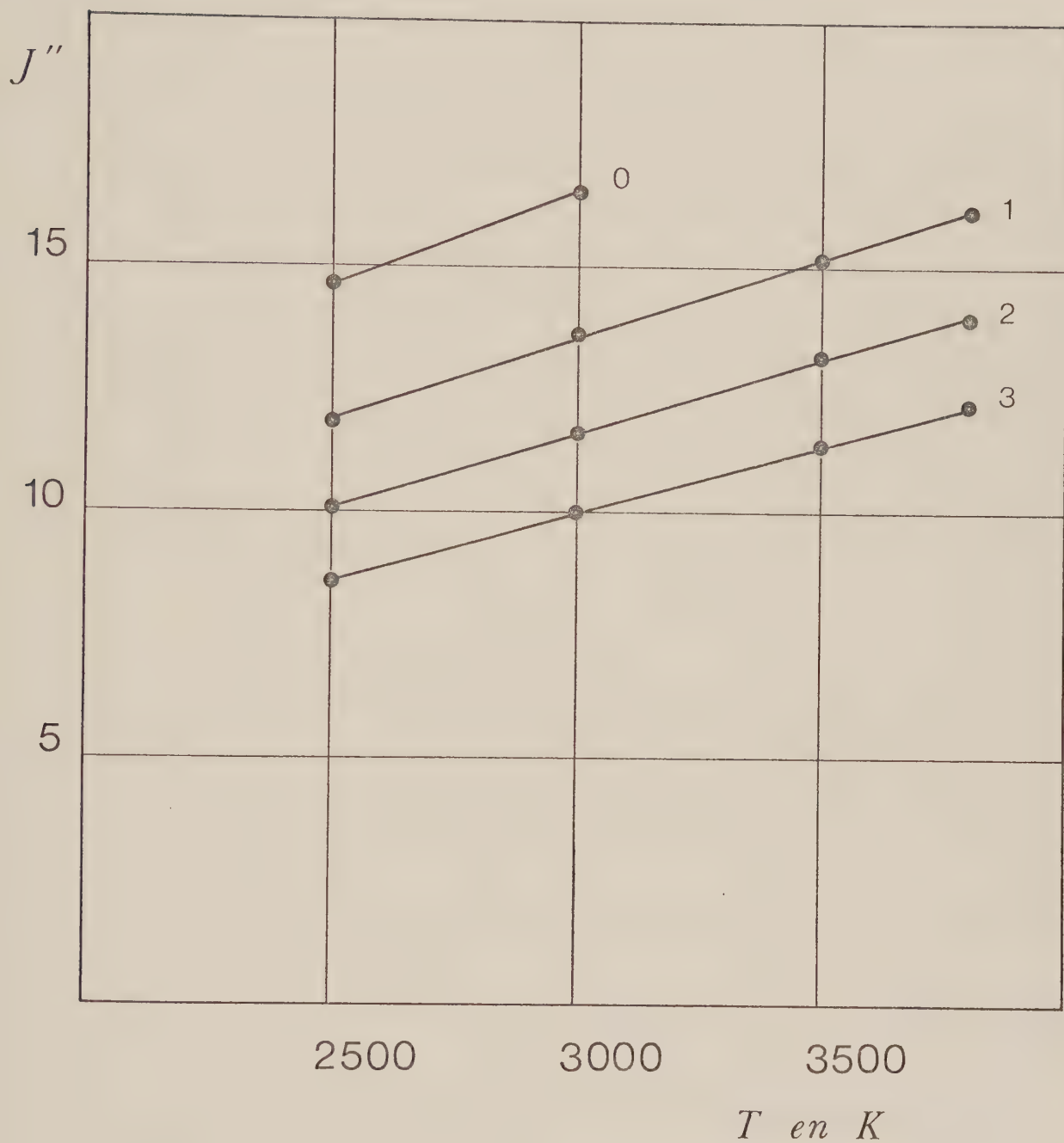


Figure 6-6 : Abaques relatifs à la bande 3-0 de HF à 3 mm d'altitude.

pour une même température aux différentes altitudes. On peut ainsi constater sur la figure (6-7) que l'on obtient suivant l'altitude des températures différentes pour un couple de raies donné (ici $J = 3$ et $J = 11$) ayant la même intensité.

c) Dispositif expérimental.

Nous avons enregistré photographiquement les intensités des raies de la bande 3-0 avec le dispositif optique décrit lors de l'étude de la flamme fluor-hydrogène (CH. V, III, 2°- a). Les mesures de densité des clichés ont été effectuées au moyen d'un densitomètre Huet couplé avec un enregistreur Honeywell, plus commode que le spectrophotomètre Chalonge précédemment employé. Nous avons ainsi déterminé la température de rotation moyenne dans des zones de la flamme de 0,5 mm de hauteur et de 0,05 mm de largeur.

d) Résultats des mesures.

Les températures ainsi mesurées au centre de la flamme ont été rassemblées dans la figure (6-8) où nous les avons comparées avec celles que l'on obtiendrait en l'absence du gradient thermique. On peut ainsi constater :

- que la précision des mesures est de l'ordre de ± 100 K,
- que l'écart entre les deux courbes croît avec l'altitude, l'effet du gradient thermique étant de plus en plus marqué au fur et à mesure que la zone de dilution devient plus étendue,
- que le bon accord observé avec la température de rotation mesurée de CN (Cf. figure 6-3) confirme dans ce cas l'importance qu'il faut attacher au gradient thermique, surtout

au sommet de la flamme où les dimensions de la zone de dilution sont grandes devant celles de la zone centrale.

2°- Etude de la bande 1-0.

a) Calculs et abaques.

Les calculs des intensités des raies à profil de Lorentz de la bande 1-0 en considérant l'effet de l'auto-absorption et du gradient thermique, ont été exécutés d'après la relation (5-25), en adaptant le programme déjà établi pour la flamme $H_2 - F_2$; il a fallu simplement lui adjoindre un sous-programme de calcul des pressions partielles de HF suivant les relations (6-1) et (6-2).

De plus, l'utilisation du traceur Benson a permis d'obtenir directement le tracé des courbes :

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 (J+1) F_J} = f(E_u/k)$$

dont on peut voir un exemple sur la figure (6-9).

Pour toutes ces courbes, les remarques faites à propos de la flamme $H_2 - F_2$ restent valables, mais on y constate de plus que :

1/ l'influence de l'auto-absorption y est plus importante, ce qui se traduit par une concavité plus accusée et une diminution de l'intensité des raies jusqu'à des valeurs de J bien plus élevées (environ $J = 19$).

2/ Dans cette partie concave, les points représentatifs des

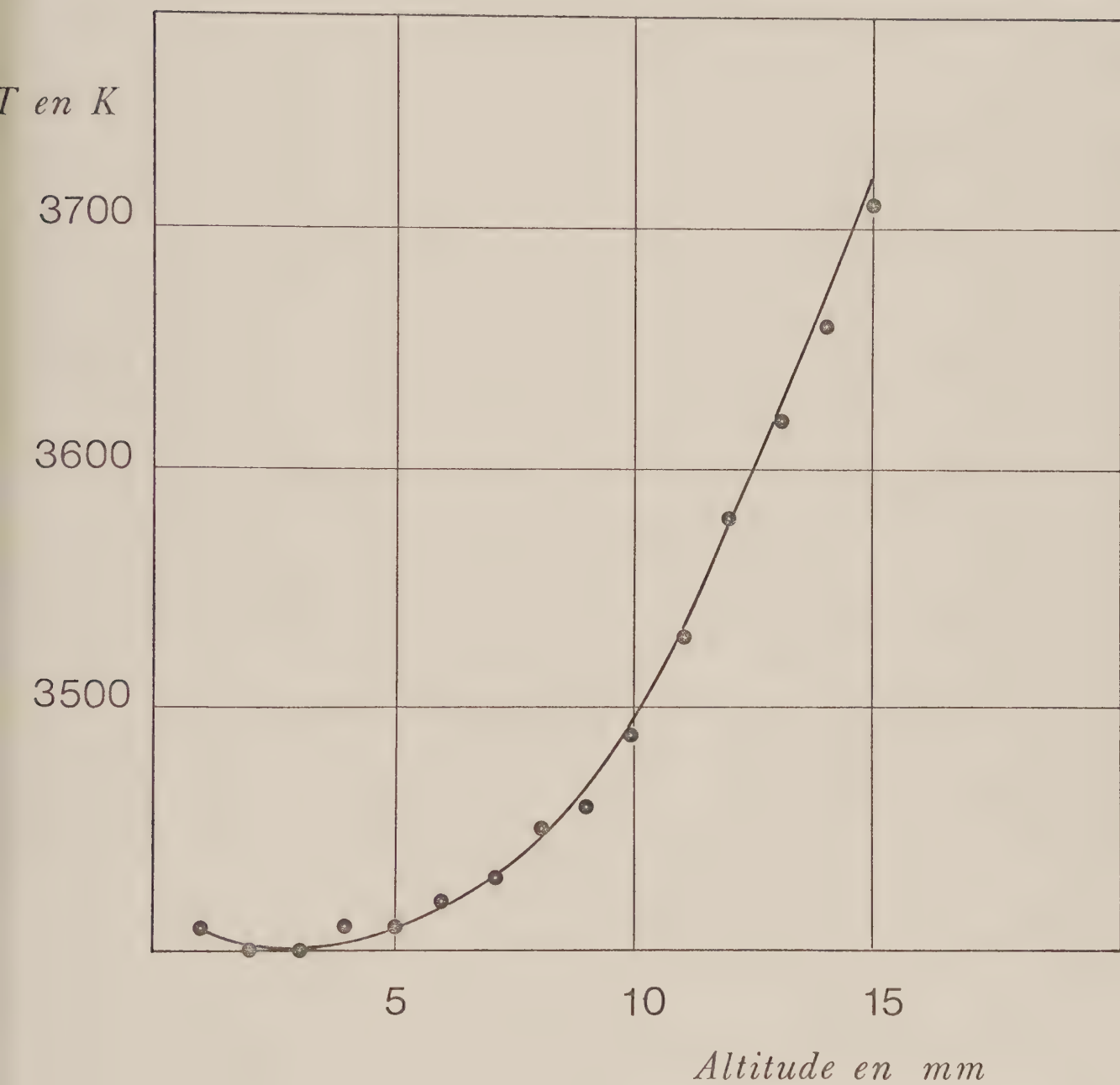


Figure 6-7 : Variation avec l'altitude de la température obtenue lorsque les raies $J=3$ et $J=11$ ont même intensité.

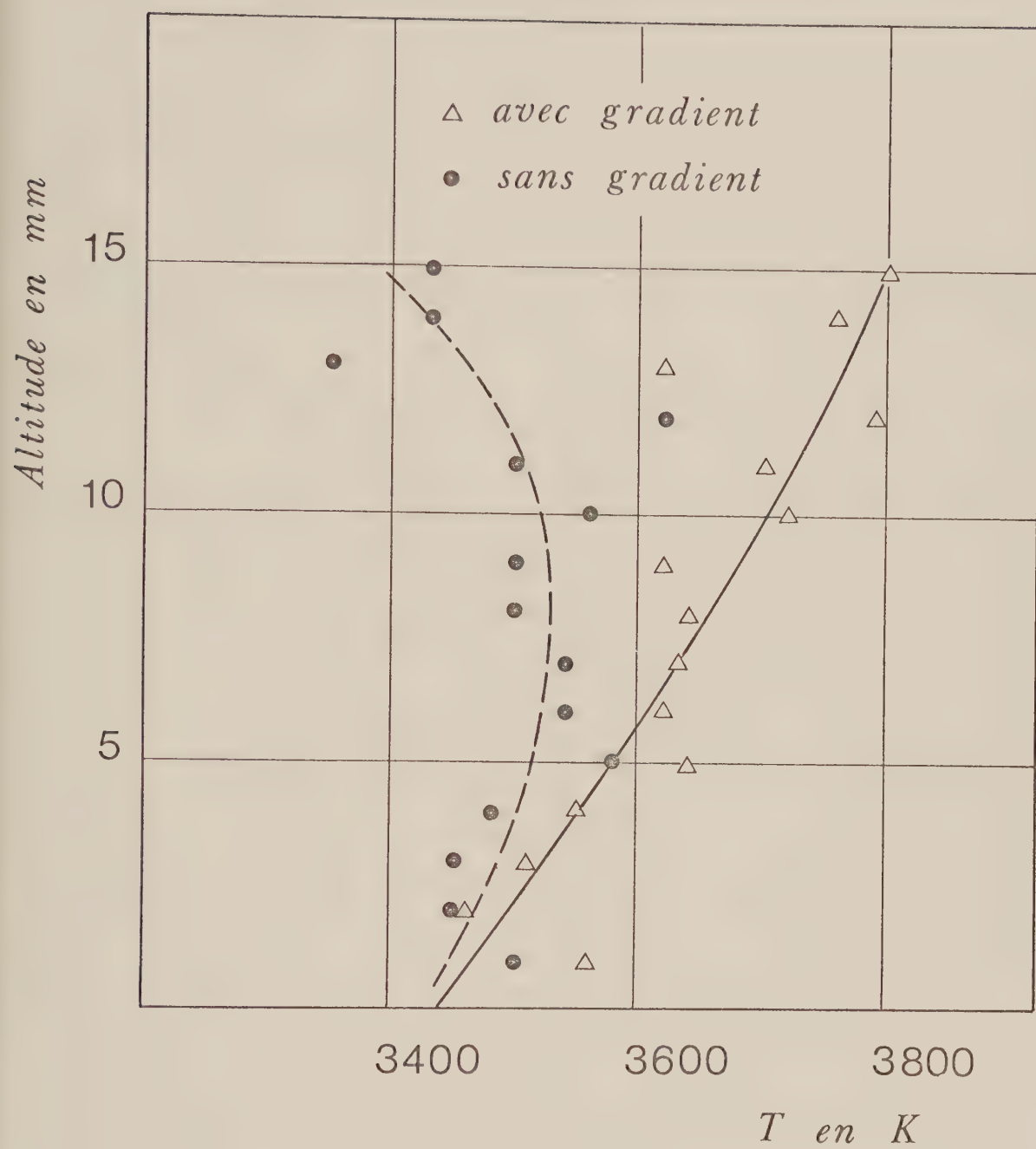


Figure 6-8 : Température mesurée au centre de la flamme.

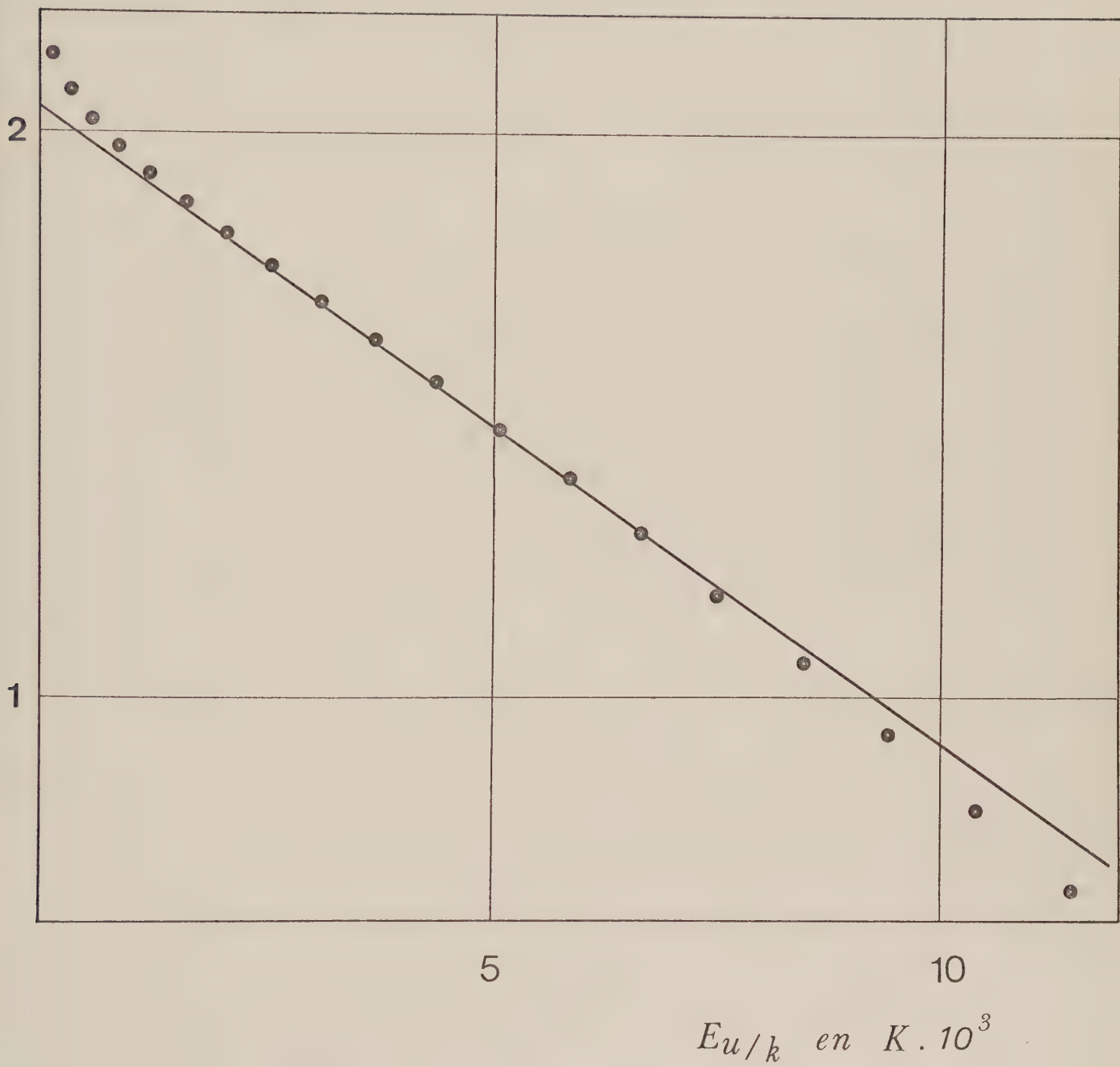


Figure 6-9 : Tracé relatif à l'altitude 5 mm pour une température au centre $T_0 = 3000 \text{ K}$.

valeurs de J comprises entre 7 et 13 sont toujours bien alignés et permettent encore la définition d'une pente $-1/T'$. Il nous a donc été possible à l'aide de ces droites de déterminer, comme on l'avait fait sur la flamme $H_2 - F_2$, les valeurs de la différence $\Delta T = T' - T_0$, qui font l'objet des courbes de la figure (6-10) et que nous avons exploitées sous la forme du réseau d'abaques dont quelques-uns sont représentés sur la figure (6-11). Ils donnent directement T_0 en fonction de T' pour chaque altitude.

Comme pour la flamme F_2-H_2 , la correction ΔT est maximale à $T_0 = 3000$ K. Elle diminue donc, en même temps que la température croît, dans le domaine des températures mesurées, ce qui nuit à la précision sur la détermination de T_0 , ainsi qu'on l'a vu au chapitre V (IV, 1^a a-3). On peut se rendre compte de l'ordre de grandeur de cette précision par la courbe de la figure (6-12) qui représente en fonction de la température au centre de la flamme T_0 , la variation de la valeur moyenne de l'incertitude relative $\delta T_0 / T_0$ pour une incertitude $\delta T'/T'$ égale à 3 %.

b) Dispositif expérimental.

A l'aide d'un achromat, nous avons formé l'image de la flamme sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin-Yvon HRS 2, d'ouverture $F/6$ qui, compte tenu des largeurs de fente employées, avait une résolution d'environ 4500 dans le domaine spectral étudié. Le récepteur était une cellule au sulfure de plomb de la Société I.R.I. que nous avons pu utiliser à la température ambiante. Les réponses de la cellule modulées à la fréquence de 450 Hertz étaient ensuite exploitées à l'aide d'un préamplificateur PAR et d'un détecteur synchrone AIM. Les

signaux ainsi reçus correspondaient à des zones de la flamme de hauteur 0,5 mm et de largeur 0,05 mm.

c) Résultats expérimentaux.

Nous avons déterminé graphiquement les valeurs de T' d'après les intensités mesurées des raies de la branche R (1-0). La moyenne des températures obtenue dans une zone de largeur 0,2 mm, située au centre de la flamme est représentée sur la figure (6-13). La comparaison de ces valeurs de T' avec les abaques déterminés précédemment nous a permis de calculer T_0 avec une incertitude de ± 350 K. La courbe correspondante est également représentée sur la figure (6-13).

Du fait de la valeur élevée de la correction ΔT dans cette flamme, les résultats obtenus bien que très imprécis en ce qui concerne la bande 1-0, confirment l'importance des phénomènes d'auto-absorption et de gradient thermique que nous avons déjà constatée dans le cas de la flamme $H_2 - F_2$.

IV - TEMPERATURE DE VIBRATION DE HF.

Compte tenu de l'auto-absorption et du gradient thermique, nous avons pu conclure à une répartition de Boltzmann des niveaux de rotation de HF. Etant donné les durées de vie très différentes des niveaux de rotation et de vibration, il nous a semblé intéressant d'essayer de faire une étude similaire sur la température de vibration de HF dans la même flamme $CH_4 - F_2$.

Nous avons choisi les bandes 1-0 et 2-0, car elles sont les plus intenses du spectre de vibration-rotation de HF

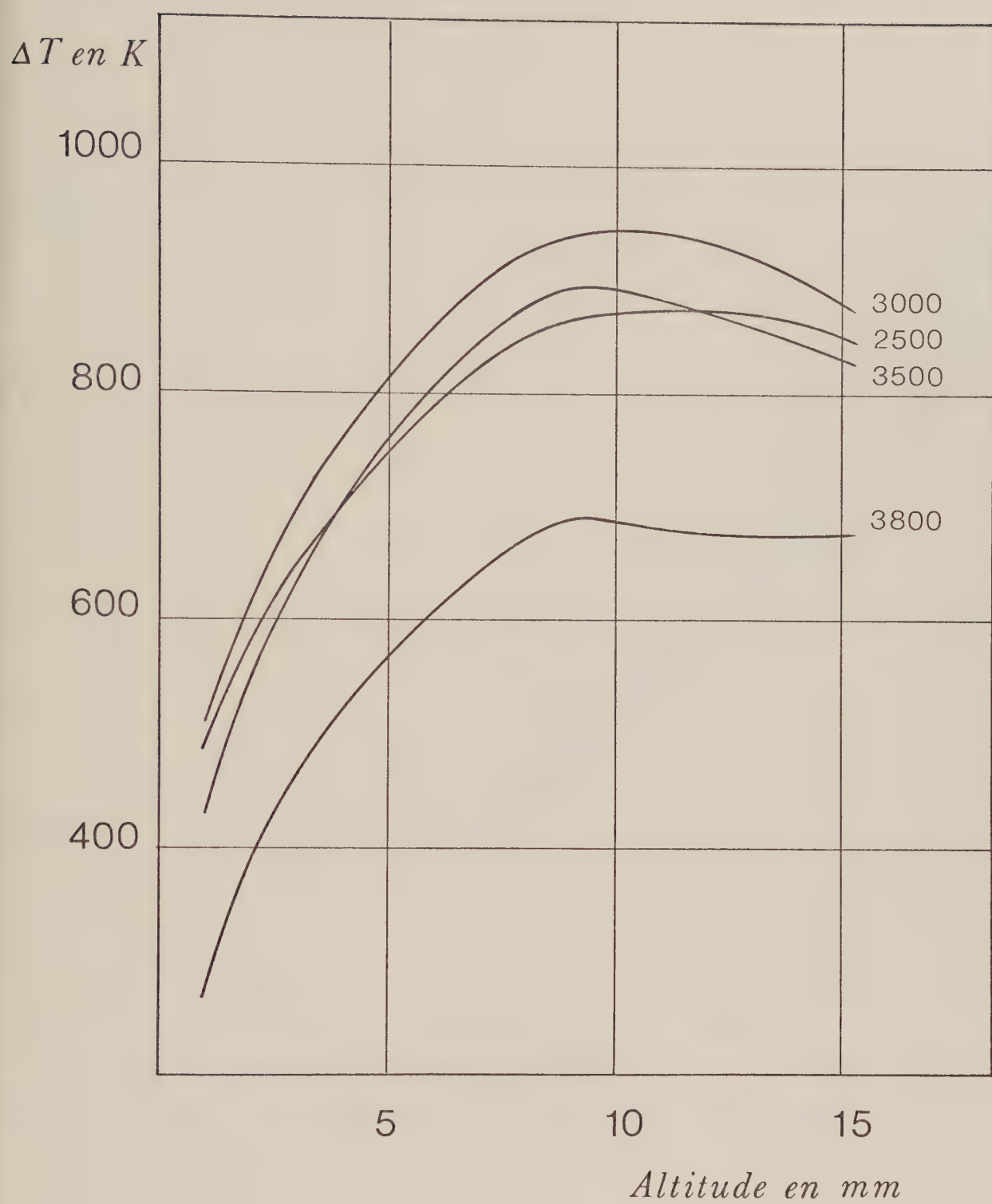


Figure 6-10 : Variation de $\Delta T = T' - T_0$ en fonction de l'altitude pour diverses valeurs de T_0 .

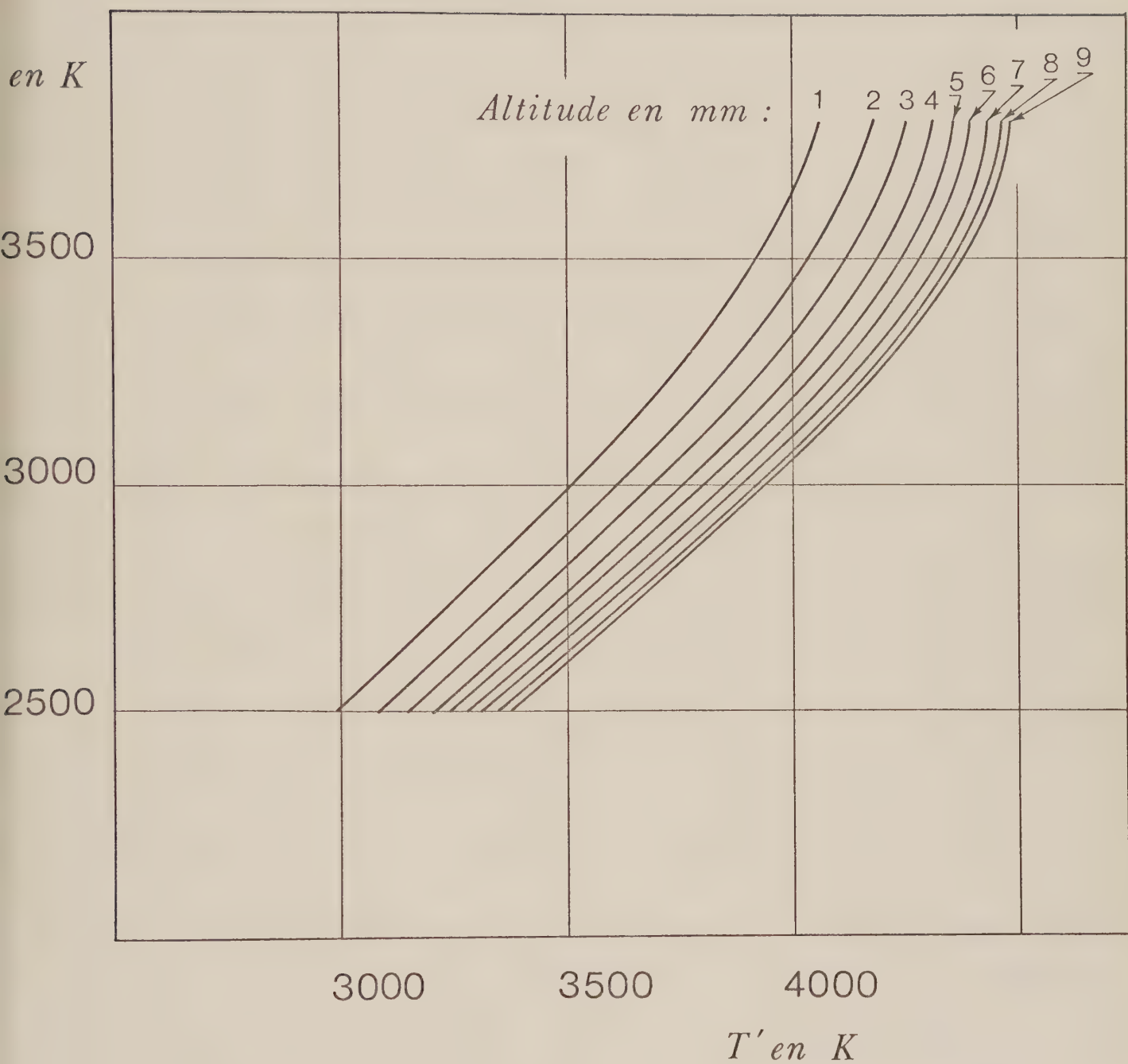


Figure 6-11 - Abaques relatifs à la bande 1-0 de HF.

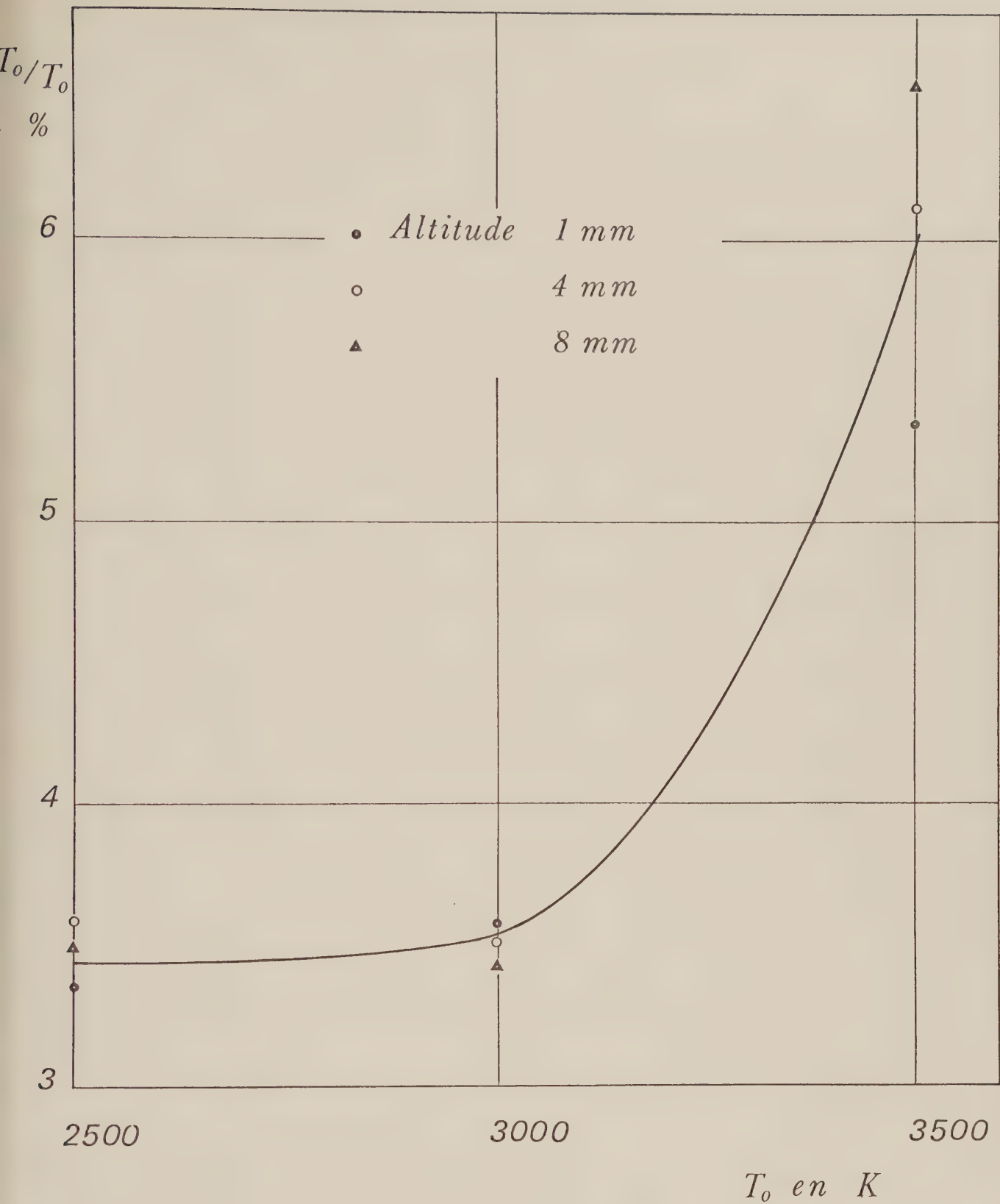


Figure 6-12 : Variation à diverses altitudes, de l'incertitude $\delta T_0/T_0$ en fonction de T_0 pour $\delta T'/T' = 3\%$.

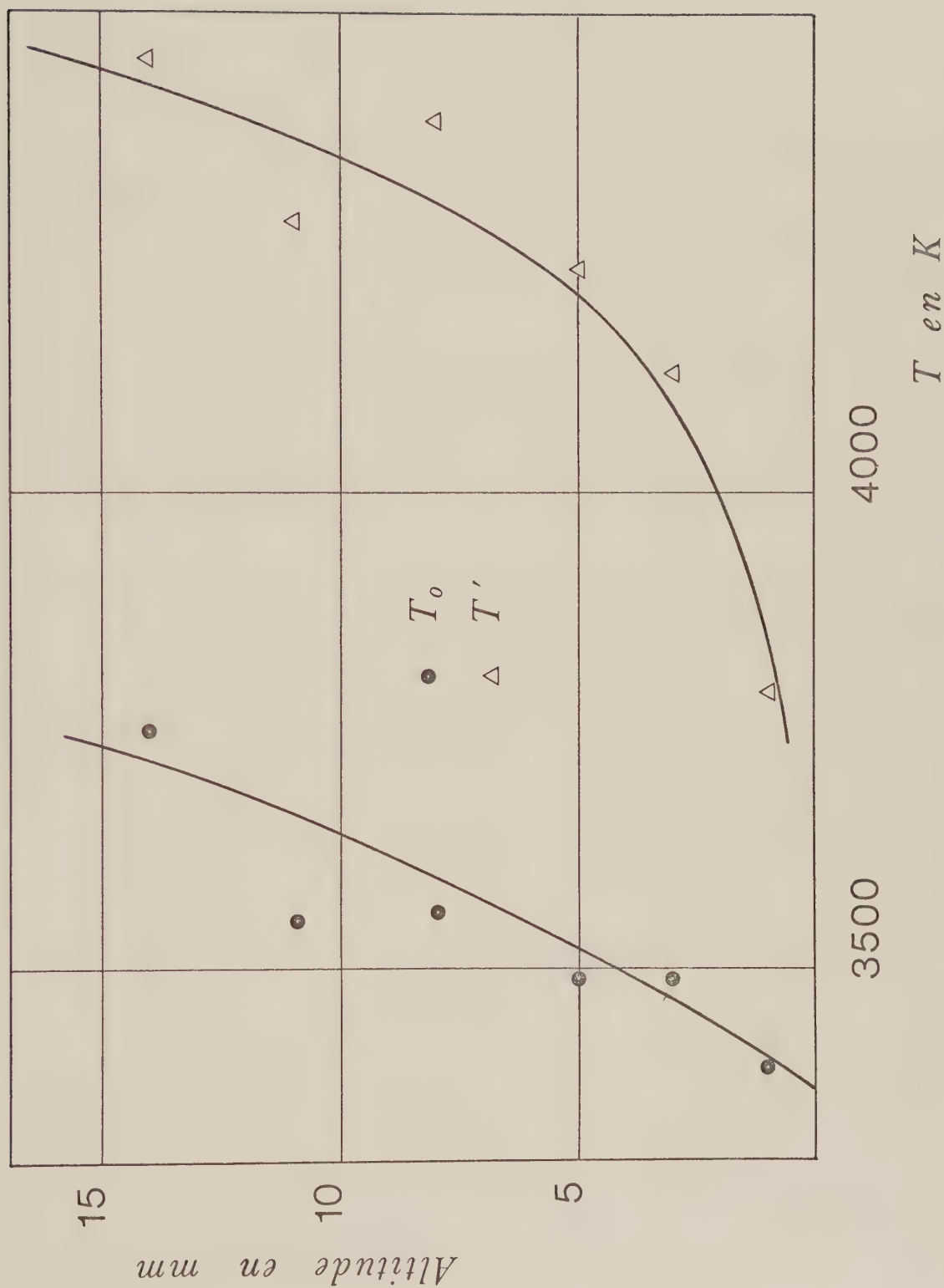


Figure 6-13 : Variation de T' et de T_0 dans la tranche centrale de la flamme.

et elles sont situées dans un domaine spectral qu'il est possible d'explorer avec un même détecteur (Cellule PbS).

1°- Rappel sur la température de vibration.

L'intensité d'une raie émise lors d'une transition d'un niveau u à un niveau l s'écrit :

$$I_{ul} = N_u h c \nu_{ul} A_{ul} \quad (6-3)$$

N_u représentant la population de l'état supérieur,

$h c \nu_{ul}$ l'énergie du quantum lumineux, et

A_{ul} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

Si l'on suppose une répartition de Boltzmann pour les niveaux de rotation d'une part et pour les niveaux de vibration d'autre part, on peut définir les températures de rotation et de vibration par les expressions :

$$N_J = N_v g_J e^{-F_J hc / kT_r}$$

$$N_v = N_o e^{-G_v hc / kT_v}$$

et la relation (6-3) devient :

$$I = \frac{64 \pi^4 c}{3} \frac{N_o}{Q_r Q_v} \nu^4 \sum |R|^2 e^{-(hc/k) \left(\frac{F_J}{T_r} + \frac{G_v}{T_v} \right)}$$

où N_o désigne la population de l'état fondamental pour le spectre de vibration-rotation,

Q_r et Q_v les fonctions de partition de rotation et de vibration, enfin,
 F_J et G_v les termes d'énergie de rotation et de vibration de l'état supérieur de la transition.

On peut alors en comparant les intensités I_1 et I_2 de deux raies exemptes de perturbations appartenant à deux bandes différentes, déterminer la température de vibration :

(6-4)

$$T_v = \frac{T_r (G_1 - G_2)}{(F_2 - F_1) + \frac{kT_r}{hc} \text{Log} \left[\left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^4 \frac{\sum |R_1|^2}{\sum |R_2|^2} \cdot \frac{I_2}{I_1} \right]}$$

à condition de connaître déjà T_r .

Cette méthode générale n'est applicable que si la température à laquelle a lieu l'émission est constante et en l'absence d'auto-absorption. Ceci n'est pas le cas de la flamme $\text{CH}_4 - \text{F}_2$; aussi avons-nous essayé de l'adapter en comparant les rapports $\frac{I_1}{I_2}$ expérimentaux à ceux que l'on obtient à partir des intensités calculées au préalable pour différentes valeurs de la température maximale au centre de la flamme.

2° - Calcul des intensités des raies des bandes 1-0 et 2-0.

Pour la bande 1-0 les calculs ont déjà été effectués afin de déterminer la température de rotation de HF (CH. VI, III, 2°-).

Les forces de raie de la bande 2-0 étant plus faibles que celles des raies de la bande 1-0 (environ 30 fois à 3500 K),

nous avons essayé dans un calcul préliminaire de savoir si l'auto-absorption jouait encore un rôle important. Pour deux positions situées l'une à la base, l'autre au sommet de la flamme, et pour les raies voisines de $J = 6$ qui, en raison de la valeur élevée de leurs forces de raie, sont les plus sensibles à l'auto-absorption, nous avons fait successivement le calcul de leur luminance, en tenant compte de l'auto-absorption d'après la relation (5-25), puis en la négligeant (relation 5-38). Les écarts enregistrés étant de l'ordre de 1 % nous avons admis que la relation simplifiée (5-38) était satisfaisante et nous l'avons appliquée au calcul de l'intensité des raies de la branche R de la bande 2-0.

3°- Mise au point des abaques nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux.

a) Conditions d'obtention des spectres.

La flamme étudiée est celle obtenue avec le brûleur décrit au début de ce chapitre; les spectres ont été enregistrés au moyen du monochromateur Jobin-Yvon HRS 2, associé à la cellule PbS. Pour la branche R de la bande 1-0, les spectrogrammes sont alors constitués de raies très nettement séparées tandis que pour la branche R de la bande 2-0, chaque raie de nombre quantique J inférieur à ceux des raies formant l'arête v_h est très voisine d'une raie dont le nombre quantique est supérieur à ces derniers. Les enregistrements sont donc constitués de raies doubles. L'écart entre les deux composantes varie de $0,98 \text{ cm}^{-1}$ pour le doublet $J = 9,13$ à $2,16 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 2,19$, alors que la largeur spectrale de la fonction d'appareil est dans ce domaine de longueur d'onde de $3,33 \text{ cm}^{-1}$. On ne peut donc pas distinguer sur les enregistrements les composantes des doublets; de plus, leur écart n'étant pas négligeable devant la largeur de la fonction d'appareil, celles-ci

ne sont qu'imparfaitement superposées, ce qui implique pour déterminer une grandeur proportionnelle à l'intensité des doublets, de planimétrer le profil enregistré.

b) Détermination des abaques.

L'exploitation des résultats expérimentaux consiste donc à comparer les rapports des aires, limitées par les profils des raies 1-0 et des doublets 2-0 avec ceux que donne le calcul numérique. Les rapports calculés sont rassemblés dans le tableau 6-1. Sur les figures (6-14) et (6-15), est tracé l'un des réseaux d'abaques que l'on en a déduit et où est représentée la variation, en fonction de la température au centre de la flamme, du rapport de l'intensité calculée pour chaque raie de la branche R(1-0), à celle du doublet auquel appartient dans la branche R(2-0) la raie de même nombre quantique de rotation. Nous n'avons pas fait figurer les abaques relatifs à $10 \leq J \leq 12$ car ils correspondent à la tête non résolue de la branche R(2-0).

On peut constater que pour des températures supérieures à 3000 K couramment observées dans cette flamme, la précision dépend beaucoup de la raie de comparaison choisie. Pour des températures comprises entre 3000 et 3500 K nous avons tracé à cet effet la courbe de la figure (6-16) qui donne l'incertitude absolue sur la température au centre de la flamme en fonction du nombre quantique de rotation de la raie de comparaison choisie et cela pour une même incertitude relative $\Delta R/R$ sur le rapport des intensités mesurées.

On voit que les mesures les plus sûres sont celles faites à l'aide des raies $J < 10$ ou $J > 17$ qui don-

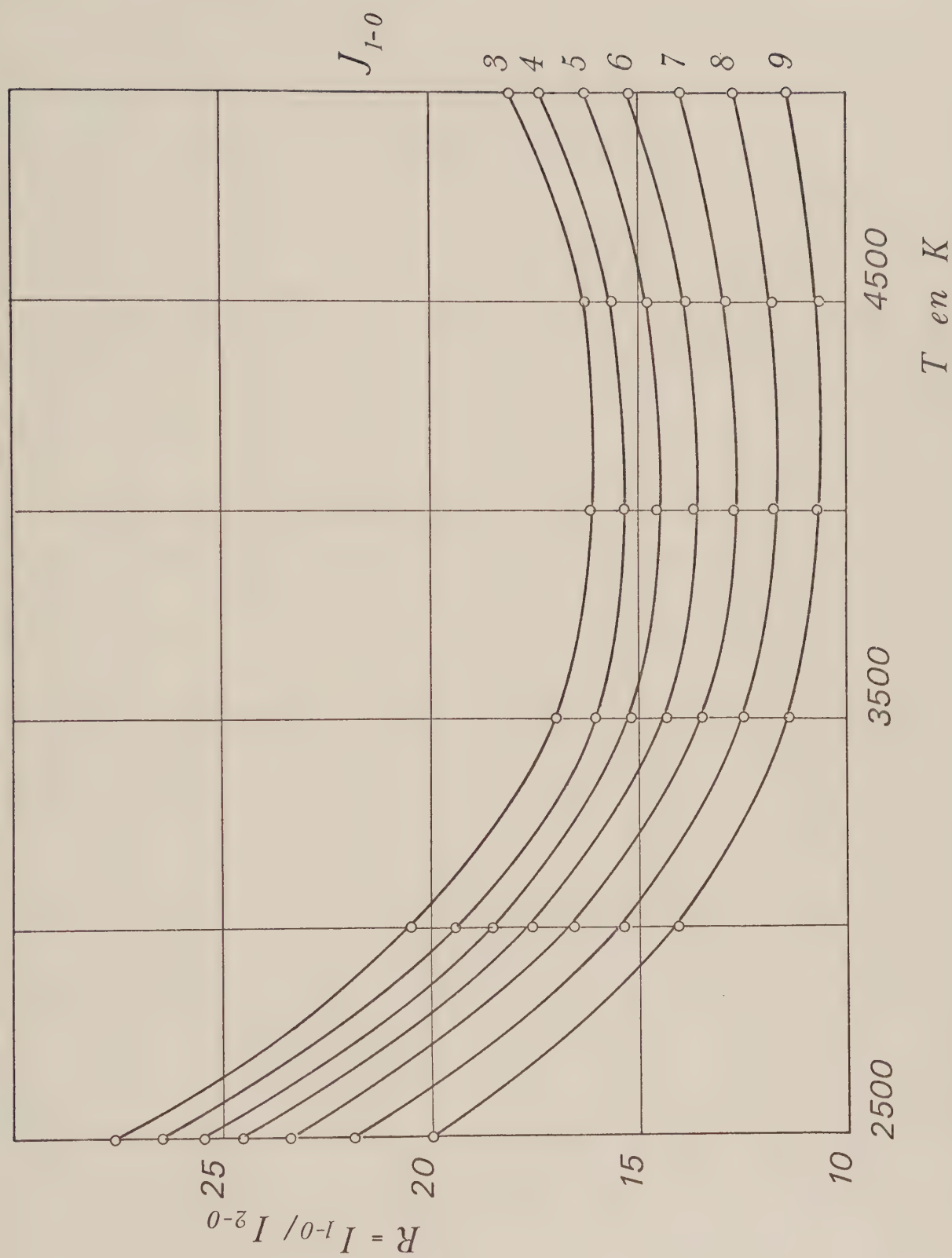


Figure 6-14 : Variation du rapport I_{1-0}/I_{2-0} en fonction de la température à 3 mm d'altitude.

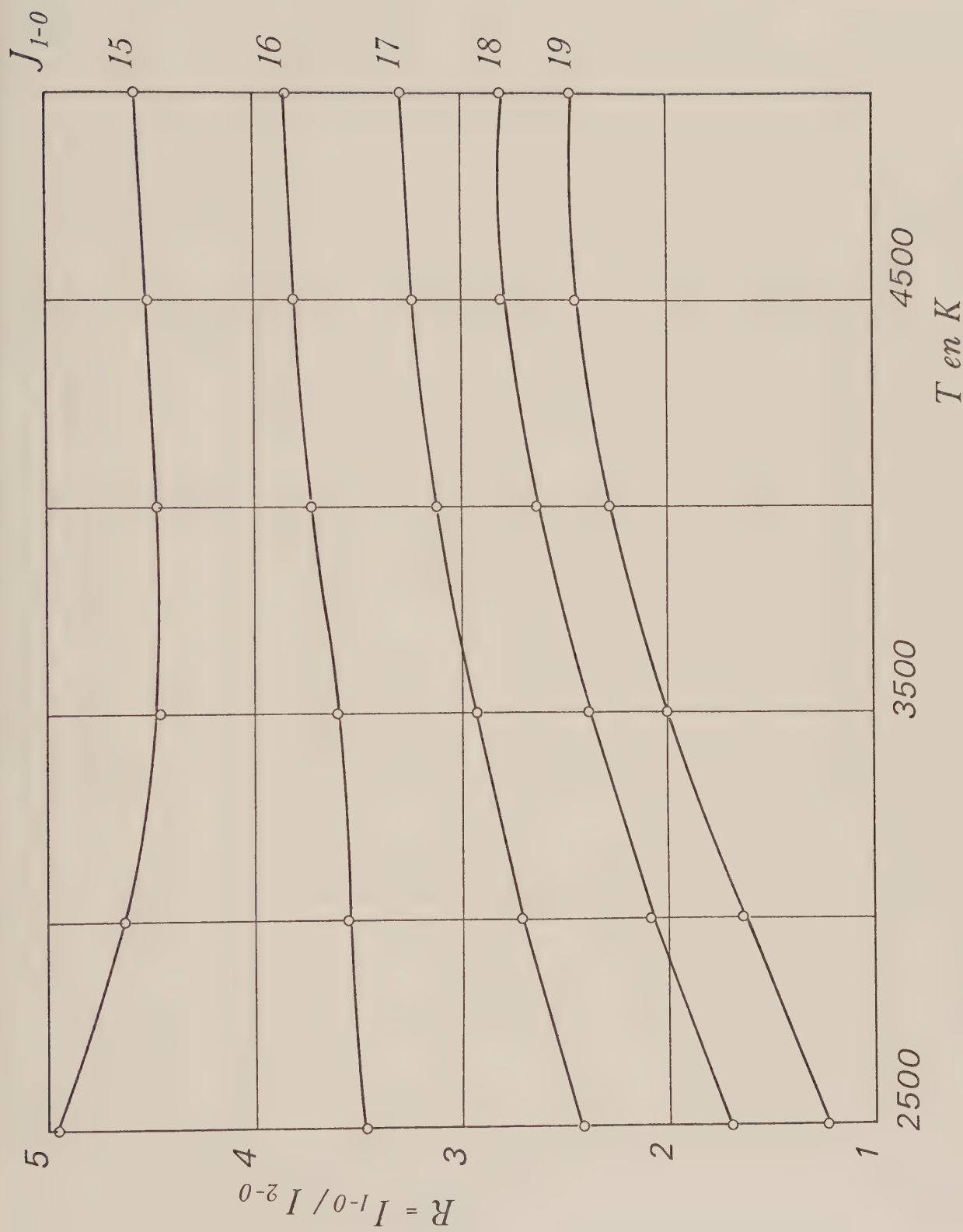


Figure 6-15 : Variation du rapport I_{1-0} / I_{2-0} en fonction de la température à 3 mm d'altitude.

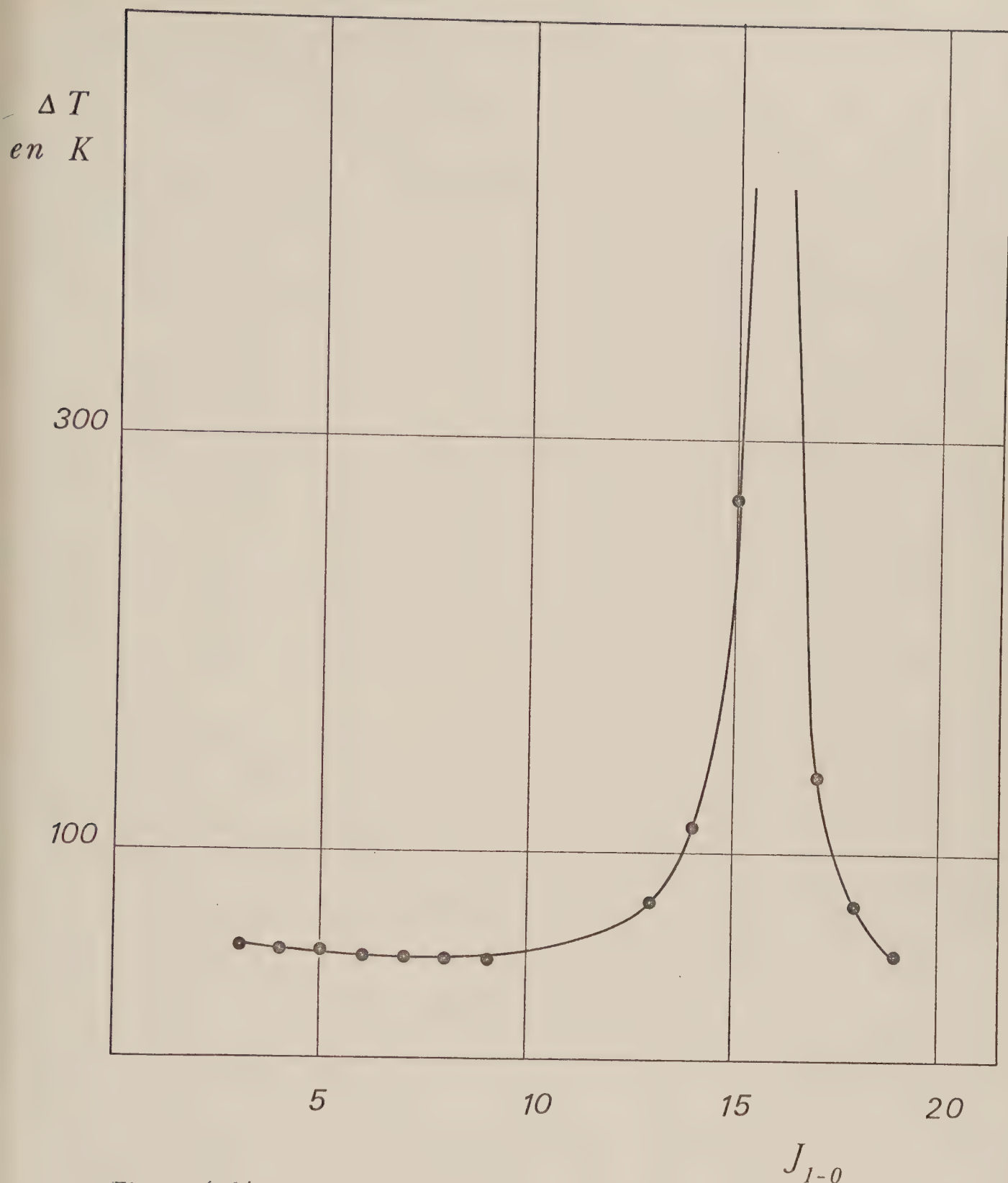


Figure 6-16 : Variation en fonction du nombre quantique J de la raie choisie de l'incertitude absolue ΔT pour $\Delta R/R = 2\%$ à 3 mm d'altitude et pour une température T_0 comprise entre 3000 et 3500 K.

Altitude en mm		3				8			
T en K		2500	3000	3500	3800	2500	3000	3500	3800
$\frac{I_{1-0}}{I_{2-0}}$	3/3+19	27,54	20,48	17,02	16,23	23,68	17,87	15,16	14,80
	4/4+18	26,44	19,43	16,07	15,29	22,82	16,99	14,35	13,94
	5/5+17	25,41	18,50	15,22	14,57	22,05	16,23	13,62	13,28
	6/6+16	24,50	17,59	14,36	13,66	21,42	15,56	12,91	12,52
	7/7+15	23,38	16,59	13,48	12,85	20,61	14,79	12,21	11,84
	8/8+14	21,83	15,40	12,50	11,81	19,48	13,86	11,42	10,98
	9/9+13	19,95	14,03	11,37	10,82	18,00	12,77	10,49	10,14
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	13/9+13	9,265	7,446	6,524	6,375	8,807	7,074	6,236	6,142
	14/8+14	6,849	5,946	5,444	5,306	6,574	5,690	5,230	5,139
	15/7+15	4,949	4,633	4,466	4,464	4,779	4,460	4,306	4,327
	16/6+16	3,467	3,554	3,606	3,666	3,367	3,439	3,492	3,557
	17/5+17	2,420	2,723	2,929	3,047	2,350	2,636	2,834	2,953
	18/4+18	1,693	2,088	2,390	2,548	1,643	2,021	2,313	2,462
	19/3+19	1,217	1,643	2,004	2,198	1,180	1,589	1,933	2,115

Tableau 6-1 : Rapport I_{1-0}/I_{2-0} calculé

nent la température avec une erreur relative voisine de celle qui affecte les rapports d'intensité.

4° - Résultats obtenus.

a) Choix des largeurs de fente.

Pour l'enregistrement des spectres, nous avons été gênés par l'intensité relativement faible de la bande 2-0, ce qui nous a conduit à utiliser des fentes d'entrée et de sortie relativement larges. Leur largeur a été limitée à 0,1 mm, le doublet (9,13) étant déjà dans ces conditions en partie superposé avec la tête de bande, les autres demeurant parfaitement résolus.

Pour obtenir un signal suffisant, nous avons été amenés, tout en utilisant les conditions optimales d'amplification, à porter la hauteur des fentes à 4 mm. Si l'on se réfère aux températures de rotation du radical CN, une telle hauteur de fente recouvre, aussi bien en bas de la flamme (altitude 3 mm) qu'au sommet (altitude 8 mm) des zones où la température varie d'environ ± 100 K. C'est pourquoi il n'était pas possible d'attendre de ces mesures une bonne précision. Nous espérons seulement savoir si la température de vibration mesurée était suffisamment voisine de la température de rotation pour pouvoir en déduire qu'il existe ou non un équilibre thermique entre les deux premiers niveaux de vibration.

b) Résultats.

Après avoir étalonné l'ensemble achromat, monochromateur, récepteur avec une lampe à ruban de tungstène dont nous connaissons la température de luminance, nous avons obtenu pour les deux altitudes 3 et 8 mm et pour diverses tranches verticales de la flamme, les résultats rassemblés dans le tableau 6-2. Les rapports $\frac{I_{1-0}}{I_{2-0}}$ sont ceux des aires des profils des raies de la

Altitude en mm		3				8				
Position horizont. en mm (origine arbitr.)		0,30	0,40	0,50	0,60	0	0,20	0,30	0,40	0,50
$\frac{I_{1-0}}{I_{2-0}}$	7/7+15	6,96	7,20	8,07	8,35	2,22	2,70	2,31	2,59	1,86
	8/8+14	6,41	9,39	8,18	6,88	2,80	3,12	2,10	2,36	1,89
	14/8+14	2,29	3,81	3,56	2,93	1,03	1,28	0,94	0,98	0,84
	15/7+15	2,03	2,26	2,79	2,77	0,63	0,85	0,83	0,87	0,60
	16/6+17	1,39	1,92	2,03	2,19	0,46	0,62	0,57	0,45	0,43
	17/5+17	1,02	1,29	1,61	1,62	0,32	0,50	0,40	0,38	0,38
	18/4+18	1,12	0,78	1,20	1,35	0,26	0,36	0,36	0,29	

Tableau 6-2 : Rapport I_{1-0} / I_{2-0} mesuré.

bande 1-0 et des raies doubles superposées de la bande 2-0, correspondantes, que l'on a déterminées en planimétrant les enregistrements.

On peut alors constater, bien que les mesures soient très imprécises :

- que les rapports mesurés sont très inférieurs aux rapports calculés, même pour la température théorique maximale (3750 K) Les faibles valeurs des rapports expérimentaux traduisent une population du niveau $v = 2$ par rapport au niveau $v = 1$ très supérieure à ce que permet d'atteindre une répartition de Boltzmann,

- que l'écart constaté est bien plus important à l'altitude 8 mm qu'à l'altitude 3 mm (environ 1 fois et demie).

5°- Conclusion.

D'après cette étude, on peut conclure qu'il n'y a pas dans la flamme $\text{CH}_4 - \text{F}_2$ d'équilibre thermique entre les deux niveaux de vibration $v=1$ et $v=2$ de HF.

Nous avons alors essayé de vérifier s'il en était de même pour le niveau $v=3$ en étudiant l'intensité des raies de la bande 3-0 à l'aide d'un photomultiplicateur 56 CVP. Cependant, la nécessité d'utiliser dans ce cas des fentes de sortie relativement larges (0,15 mm) n'a pas permis de distinguer, comme nous avons pu le faire lors de l'étude photographique de la bande 3-0 (CH. VI, III, 1°-), les raies de rotation de cette bande, de celles du système rouge de CN et du fond continu dû à l'émission thermique des particules de carbone qui est intense dans ce domaine spectral.

Cette absence d'équilibre thermique est à confronter avec

les nombreuses études /56-60/ portant sur les distributions de population non boltzmaniennes, entreprises actuellement dans le but principal d'examiner les conditions favorables, à la réalisation d'une inversion de population pouvant conduire à un effet laser.

Pour une molécule excitée dans les niveaux de vibration inférieurs, la théorie de SCHWARTZ, SLAWSKY et HERZFELD /61/ indique que les probabilités d'échange d'énergie vibration-vibration (V-V) sont considérablement plus élevées que celles des échanges vibration-translation (V-T) même à haute température (leur rapport est d'environ 100 pour $N_2(v=1)$ à 3300 K). Il en résulte ainsi que l'ont montré TREANOR, RICH et REHM /56/ :

1/ Qu'il s'établit très rapidement entre les niveaux de vibration, soit une répartition de TREANOR pour des oscillateurs anharmoniques, soit une répartition quasi-boltzmanienne caractérisée par une température de vibration T_v supérieure à la température de translation T du milieu ambiant pour des oscillateurs harmoniques. Le temps de relaxation correspondant τ_{vv} est habituellement considéré comme négligeable pour des mesures portant sur des durées de l'ordre de plusieurs μs /57/.

2/ Que cette répartition évolue vers une répartition de Boltzmann à la température T avec un temps de relaxation τ_{vT} relativement long. En fait, les difficultés techniques d'emploi de HF gazeux n'ont pas encore permis de déterminer les valeurs de τ_{vT} pour des mélanges à forte concentration en acide fluorhydrique, ce qui est le cas pour la flamme $CH_4 - F_2$.

Compte tenu de la section du brûleur et de la vitesse d'écoulement des gaz, le temps nécessaire aux molécules HF pour

s'élever de 1 cm dans la flamme (hauteur maximale à laquelle on effectue des visées) est de 2.10^{-4} s. L'absence d'équilibre thermique observé dans nos mesures conduit donc à penser que HF est formé dans des états vibrationnellement excités et que si l'équilibre des échanges (V-V) peut être considéré comme établi très rapidement, il n'en est pas de même de celui des échanges (V-T).

En reprenant l'étude de la flamme H_2-F_2 pour laquelle l'absence d'émission thermique due au carbone permet d'enregistrer les intensités des bandes 1-0, 2-0 et 3-0, nous espérons pouvoir approfondir cette question et notamment examiner si l'équilibre instantané (V-V) est quasi-boltzmannien, l'effet de l'anharmonicité des faibles niveaux de vibration pouvant alors être considéré comme négligeable.

CONCLUSION

L'utilisation des données thermodynamiques calculées jusqu'à 5000 K par ZELEZNIK et GORDON ^{/5/} nous a permis de déterminer de façon précise les valeurs de la température maximale atteinte dans les flammes fluor-hydrogène et méthane-fluor.

Les méthodes spectroscopiques que nous voulions appliquer à la détermination expérimentale de la température peuvent être rassemblées en deux catégories :

- celles qui, utilisant la loi de KIRCHHOFF permettent de déduire la température des valeurs mesurées des coefficients d'émission et d'absorption spectrales,
- celles qui sont basées sur la comparaison des intensités des raies en supposant réalisée une distribution de BOLTZMANN.

N'ayant effectué que des mesures en émission, nous avons choisi les méthodes de la deuxième catégorie.

Nous avons ainsi constaté un bon accord entre les températures calculées et celles que l'on a déduites de l'observation des spectres émis par des molécules ou des radicaux excités dans des zones où la température est pratiquement constante et dans des

conditions où l'auto-absorption est extrêmement faible (cas du système $^2\Sigma - ^2\Sigma$ de CN et de la bande 3-0 du système de vibration-rotation de HF observée dans la flamme du brûleur à symétrie cylindrique). Une exception doit être faite pour les températures de rotation déterminées à l'aide de la branche R_2 de la bande 0-0 du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH pour lequel il est fréquent que l'équilibre thermique ne soit pas réalisé dans les flammes, comme l'avaient souligné GAYDON et WOLFHARD ^{/4/}.

SIMMONS ^{/45/} a mis en évidence l'influence de l'auto-absorption et du gradient thermique sur le rayonnement émis dans une flamme en appliquant une méthode fondée sur la loi de KIRCHHOFF.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de ces deux phénomènes sur l'intensité des raies émises par des molécules dont les niveaux de rotation sont en équilibre thermique, ce qui est le cas de HF.

Le procédé de calcul que nous avons utilisé nous a donc permis d'étendre les méthodes de mesures spectroscopiques basées sur la loi de BOLTZMANN qui sont d'un emploi courant dans les flammes, à la détermination des températures locales de gaz non isothermes pouvant donner lieu à une autoabsorption appréciable.

Cette extension nécessite la connaissance supplémentaire d'un certain nombre de données : gradients de température et de concentration, forces et largeurs des raies. Elle deviendra donc d'autant plus facilement applicable que l'on disposera pour un grand nombre de molécules des données spectrales nécessaires ;

c'est ce qui a déjà été réalisé pour de nombreuses molécules diatomiques formées à partir d'atomes légers.

Enfin, l'absence d'équilibre thermique que nous avons constatée entre les deux premiers niveaux de vibration de HF pour la flamme $\text{CH}_4 - \text{F}_2$ a été également observée dans d'autres milieux que les flammes ; nous comptons reprendre cette étude dans le cas de la flamme $\text{H}_2 - \text{F}_2$ qui devrait nous permettre de comparer plus commodément les populations des niveaux $v=1, 2$ et 3 en raison de l'absence de spectre continu d'émission thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ R. MAVRODINEANU, H. BOITEUX,
Flame Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York, 1965.

- /2/ H.F. PRIEST, A.V. GROSSE,
Ind. and Eng. Chemistry, 39, 1947, p. 431.

- /3/ G. DAMKÖHLER, R. EDSE,
Z. Elektrochem. 49, 1943, p. 178.

- /4/ A.G. GAYDON, H.G. WOLFHARD,
Flames, their structure, radiation and temperature.
Chapman and Hall, London, 1953.

- /5/ F.J. ZELEZNIK, S. GORDON,
N.A.S.A., T N, D-1454, 1962.

- /6/ J. JANIN, A. BOUVIER, J. CHEVALEYRE,
C.R. Acad. Sci., 263, 1966, p. 291.

- /7/ A. BOUVIER, J. CHEVALEYRE, J. JANIN,
C.R. Acad. Sci. 264, 1967, p. 1022.

- /8/ C. MATRAY,
Thèse de doctorat de Spécialité (en cours de rédaction).

- /9/ J. CHEVALEYRE, A. BOUVIER, A.M. BOUCHOUX, J. JANIN,
Spectrochimica Acta, 24 A, 1968, p. 1803.

- /10/ R.H. WILSON Jr., J.B. CONWAY, A. ENGELBRECHT,
A.V. GROSSE,
N.B.S. Circular 523, 1954, p. 111.
- R.H. WILSON Jr., J.B. CONWAY, A. ENGELBRECHT,
A. V. GROSSE,
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1951, p. 5514.
- /11/ R.H. WILSON Jr.,
Observatory 73, 1953, p. 235.
- /12/ D. ALTMAN, M. FARBER,
J. of Chem. Phys., 21, 1953, p. 1118.
- /13/ L.G. COLE, M. FARBER, G.W. ELVERUM Jr.,
J. of Chem. Phys., 20, 1952, p. 586.
- /14/ G. HERZBERG,
Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra
of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, 1950.
- /15/ L. PAULING, E.B. WILSON,
Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw Hill
Book, 1935.
- /16/ R. HERMAN, R.W. ROTHERY, R.J. RUBIN,
J. of Mol. Spectrosc., 2, 1958, p. 369.
- /17/ J. JANIN, A. BOUVIER,
Spectrochim. Acta 20, 1964, p. 1787.
- /18/ W. BENESCH,
J. of Mol. Spectrosc., 15, 1965, p. 140.
- /19/ N. JACOBI,
J. of Chem. Phys., 52, 1970, p. 2694.

- /20/ R. HERMAN, R.F. WALLIS,
J. of Chem. Phys., 23, 1955, p. 637.
- /21/ R. HERMAN, R.J. RUBIN,
Astrophys. J. 71, 1955, p. 533.
- /22/ T.C. JAMES,
J. of Chem. Phys., 32, 1960, p. 1770.
- /23/ D. VILLAREJO, R. STOCKBAUER, M.G. INGHAM,
J. of Chem. Phys. 50, 1969, p. 1754.
- /24/ T. OKA,
J. of Chem. Phys. 47, 1967, p. 5410.
- /25/ M. BADAWI, N. BESSIS, G. BESSIS,
J. of Physics B (à paraître).
- /26/ C.L. PEKERIS,
Phys. Rev., 45, 1934, p. 98.
- /27/ J.K. CASHION,
J. of Chem. Phys., 41, 1964, p. 3988.
- /28/ R.E. MEREDITH, N.F. KENT,
Willow Run Laboratories. Report 4613-125 T,
Univ. of Michigan, 1966.
- /29/ R.C.M. LEARNER,
Proc. of the Roy. Soc. of London, A 269, 1962, p. 311.
- /30/ B. CHAKRABORTY, Y.K. PAN, T.Y. CHANG,
J. of Chem. Phys., 55, 1971, p. 5147.
- /31/ G.H. DIEKE, H.M. CROSSWHITE,
Bumblebee Series, Report 87, 1948.

- /32/ P.T. GILBERT,
Analytical flame photometry, new developments.
Beckman Inst. Inc. Fullerton (Calif.), n°227, 1959.
- /33/ G.T. ARMSTRONG, R.S. JESSUP,
J. Res. Nat. Bur. of Stand. 64 A, 1960, p. 49.
- /34/ D.E. MANN, B.A. THRUSH, D.R. LIDE Jr., J.J. BALL,
N. ACQUISTA,
J. of Chem. Phys. 34, 1961, p. 420.
- /35/ W.G. ZINMAN, S.I. BOGDAN,
J. of Chem. Phys., 40, 1964, p. 588.
- /36/ S.S. PENNER,
Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities.
Addison Wesley Reading, Mass., 1959.
- /37/ E.M.F. van der HELD,
Z. Physik, 70, 1931, p. 508.
- /38/ S.S. PENNER, R.W. KAVANAGH,
J. of the Opt. Soc. of Amer., 43, 1953, p. 385.
- /39/ P.A. JANSSON, C.L. KORB,
J. of Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 8, 1968, p. 1399.
- /40/ R.G. BREENE,
The Shift and Shape of Spectral Lines. Pergamon Press,
1961.
- /41/ F.S. SIMMONS,
A.I.A.A. Journal, 5, 1967, p. 778.
- /42/ W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE,
S. SILVERMAN,
Can. J. Phys. 34, 1956, p. 850.

- /43/ R.J. LOVELL, W.F. HERGET,
J. of the Opt. Soc. of Amer., 52, 1962, p. 1374.
- W.F. HERGET, W.E. DEEDS, N.M. GAILAR, R.J.
LOVELL, A.H. NIELSEN,
J. of the Opt. Soc. of Amer., 52, 1962, p. 1113.
- /44/ R. LADENBURG, F. REICHE,
Annalen Phys., 42, 1913, p. 181.
- /45/ F.S. SIMMONS,
J. of Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 7, 1967,
p. 111.
- /46/ G.N. PLASS,
Appl. Optics, 6, 1967, p. 1995.
- /47/ Z. KOPAL,
Numerical Analysis. John Wiley, New York, 1961.
- /48/ D.W. POSENER,
Australian J. of Physics, 12, 1959, p. 184.
- /49/ B.H. ARMSTRONG,
J. of Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 7, 1967, p. 61.
- /50/ G. BESSIS,
Communication privée.
- /51/ A.R. CURTIS,
Q.J.R. Met. Soc., 78, 1952, p. 638.
- /52/ L.D. KAPLAN, D.F. EGGERS,
J. of Chem. Phys., 25, 1956, p. 875.
- /53/ H.Y. YAMADA,
J. of Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 8, 1968,
p. 1463.

- /54/ R.M. FRISTROM, A.A. WESTENBERG,
Flame Structure. Mc Graw Hill Book, New York,
1965.
- /55/ J. CHEVALEYRE, J. JANIN,
J. of Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 11, 1971,
p. 1785.
- /56/ C.E. TREANOR, J.W. RICH, R.G. REHM,
J. of Chem. Phys., 48, 1968, 1798.
- /57/ C.T. HSU, F.H. MAILLIE,
J. of Chem. Phys., 52, 1970, 1767.
- /58/ K.N.C. BRAY,
J. of Phys. B, 3, 1970, 1515.
- /59/ J.F. BOTT, N. COHEN,
J. of Chem. Phys., 55, 1971, 3698.
- /60/ J.R. AIREY, S.F. FRIED,
Chem. Phys. Letters, 8, 1971, 23.
- /61/ R.N. SCHWARTZ, Z.I. SLAWSKY, K.F. HERZFELD
J. of Chem. Phys., 20, 1952, 1591.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION :</u>	1
<u>CHAPITRE I :</u>	
<u>DETERMINATION THEORIQUE DE LA TEMPERA- TURE MAXIMALE D'UNE FLAMME.</u>	5
I - Etude générale.	5
II - Détermination de la température de la flamme $H_2 - F_2$.	10
III - Détermination de la température de la flamme $CH_4 - F_2$.	18
<u>CHAPITRE II :</u>	
<u>INFLUENCE DE L'INTERACTION VIBRATION- ROTATION SUR L'INTENSITE DES RAIES EMISES PAR LES MOLECULES DIATOMIQUES. APPLICATION A HF ET OH.</u>	35
I - Influence du couplage vibration-rotation sur la fonction d'onde.	36
II - Détermination de l'intensité d'une raie de rotation.	37
III - Détermination de F_{vJ} pour les molécules OH et HF.	39
<u>CHAPITRE III :</u>	
<u>ETUDE EXPERIMENTALE DES FLAMMES DE DIFFUSION FLUOR-HYDROGENE.</u>	
- <u>FLAMME A SYMETRIE CYLINDRIQUE.</u>	
- <u>FLAMME PLATE.</u>	45

I - Dispositif expérimental de réalisation de la flamme $H_2 - F_2$.	45
II - Etude spectroscopique sommaire de la flamme.	49
III - Mesure de la température de rotation de OH.	50
IV - Etude de la bande 3-0 du système de vibration-rotation de HF.	54
V - Construction d'un nouveau type de brûleur.	59
VI - Etude des bandes 1-0 et 3-0 de HF.	61

CHAPITRE IV :

INFLUENCE DE L'AUTO-ABSORPTION LE LONG D'UN TRAJET OPTIQUE A L'INTERIEUR D'UNE SOURCE ISOTHERME.

65

I - Etude théorique générale.	65
II - Détermination des données nécessaires au tracé des courbes :	

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k) \quad 72$$

III - Tracé des courbes :	
---------------------------	--

$$\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum |R|^2} = f(E_u/k) \quad 80$$

CHAPITRE V :

INFLUENCE DE L'AUTO-ABSORPTION ET DU GRADIENT THERMIQUE SUR L'INTENSITE DES RAIES D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE. APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME $H_2 - F_2$.

83

I - Etude théorique et mathématique de la luminance L	84
---	----

II - Détermination des données nécessaires au calcul de $\text{Log } \frac{I}{v^4 \sum R ^2} = f(E_u/k).$	98
III - Etude de la bande 3-0.	104
IV - Etude de la bande 1-0.	107
V - Conclusions.	114

CHAPITRE VI :

MESURE SPECTROSCOPIQUE DE LA TEMPÉRA- TURE DE LA FLAMME METHANE-FLUOR.

I - Le brûleur.	118
II - Température de rotation de CN.	119
III - Température de rotation de HF.	120
IV - Température de vibration de HF.	128

CONCLUSION

139

BIBLIOGRAPHIE

143

TABLE DES MATIERES

149

Vu,

Les membres du Jury :

MM. J. JANIN

M. DUFAY
S. LEACH
G. BESSIS

Vu et approuvé,
Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique :

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer.

LYON, le 28 avril 1972.

Le Président de l'Université
Claude-Bernard LYON

J. BOIDIN

